

# **Synthese von neuartigen Oligoacenen und deren Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte  
**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Michael Roth**  
aus Schlangenbad

Berichterstatter:

Mitberichterstatter:

Tag der Einreichung:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. Rehahn

Prof. Dr. Reggelin

20.12.2005

06.02.2006

Darmstadt 2006

D 17

Diese Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt und am Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn in der Zeit von Mai 2001 bis Dezember 2005 durchgeführt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>8</b>
2.1	Physikalische Grundlagen . . . . .	8
2.1.1	Organische Halbleiter . . . . .	8
2.2	Organische Feldeffekttransistoren . . . . .	12
2.3	Transistor-Geometrien . . . . .	17
2.4	Organische Halbleiter . . . . .	18
2.4.1	Kleine Moleküle/Oligomere . . . . .	18
2.4.2	Polymere . . . . .	23
2.5	Die Herstellung von organischen Feldeffekttransistoren . . . . .	24
2.5.1	Kleine Moleküle/Oligomere . . . . .	25
2.5.2	Polymere . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>31</b>
3.1	Retrosynthetische Reaktionsplanung . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Synthese von Bis(tetracenyl)-Verbindungen für die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren</b>	<b>36</b>
4.1	Synthese von Benzocyclobuten (»BCB«) . . . . .	36
4.2	Synthese von Tetracen . . . . .	38
4.3	Synthese von 2-Bromtetracen . . . . .	39
4.4	Synthese von Di-tetracen . . . . .	41
4.5	Synthese von 1,4-Di(tetracen-2-yl)-arylen-Derivaten . . . . .	45
4.5.1	Benzol-1,4-diboronsäurebispropandiolester . . . . .	45
4.5.2	Synthese von 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol . . . . .	46
4.5.3	Synthese von 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen . . . . .	48
4.5.4	Synthese von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)thiophen . . . . .	50
4.6	Synthese von polymergebundenen Tetracenderivaten . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Synthese von Seitenketten-substituierten Oligoacenen</b>	<b>60</b>
5.1	Pentacenderivate . . . . .	61
5.1.1	Synthese von 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexylanthracen. . . . .	61
5.1.2	Synthese von Dihexylpentacen . . . . .	65
5.2	1,4-Di(tetracen-2yl)arylen-Derivate . . . . .	68

5.2.1	Synthese von 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure . . . . .	68
5.2.2	Synthese von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-dihexylbenzol . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Probenpräparation und Charakterisierung</b>	<b>73</b>
6.1	Substrate . . . . .	73
6.2	Schichtherstellung . . . . .	74
6.3	Bauteilcharakterisierung . . . . .	75
6.3.1	Elektrische Charakterisierung . . . . .	76
6.3.2	Röntgenbeugung . . . . .	76
6.3.3	Bestimmung der Grenzorbitalenergienlagen . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Spektroskopische Charakterisierung</b>	<b>79</b>
<b>8</b>	<b>Transistoreigenschaften</b>	<b>83</b>
8.1	Di-tetracen . . . . .	83
8.2	1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol (»TPT«) . . . . .	94
8.3	2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen (»TTT«) . . . . .	99
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>102</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>106</b>
10.1	Vorbemerkungen . . . . .	106
10.2	Benzocyclobuten (2) . . . . .	107
10.3	4-Brombenzocyclobuten (7) . . . . .	108
10.4	7,12-Epoxy-5,5',6,7,12,13,14,14'-hexahydro-tetracen (4) . . . . .	108
10.5	6,11-Dihydro-tetracen (5) . . . . .	109
10.6	Tetracen (6) . . . . .	109
10.7	9-Brom-5,14-epoxy-5,6,7,7',12,12',13,14-hexahydro-tetracen (8) . . . . .	110
10.8	9-Brom-6,11-dihydro-tetracen (9) . . . . .	111
10.9	2-Brom-tetracen (10) . . . . .	111
10.10	2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)-5,12-dihydrotetracen (11) . . . . .	112
10.11	2-(Tetracen-2-yl)tetracen (»Di-tetracen« (12) . . . . .	113
10.12	Benzol-1,4-diboronsäure (15) . . . . .	113
10.13	Benzol-1,4-diboronsäure-bis(1,3-propandiol)ester (16) . . . . .	114
10.14	1,4-Bis(3,10-dihydrotetracen)benzol (17) . . . . .	114
10.15	1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)benzol (»TPT«) (18) . . . . .	115
10.16	2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (21) . . . . .	115
10.17	2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)thiophen (24) . . . . .	116
10.18	2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen (»TTT«) (25) . . . . .	117
10.19	2-(4-Vinylphenyl)-5,12-dihydrotetracen(31) . . . . .	117
10.20	2-(4-Vinylphenyl)-tetracen (31b) . . . . .	118
10.21	Allgemeine Vorschrift zur polymeranalogen Hydrosilylierung (32) . . . . .	118
10.22	1,4-Dihexyl-benzol (35) . . . . .	119
10.23	1,4-Dibrom-2,5-dihexyl-benzol (45) . . . . .	120

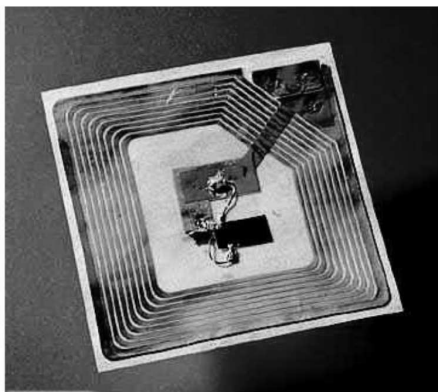
10.24	2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure (47)	120
10.25	2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-1,4-dihexyl-benzol (»DHT-DHP«) (48)	121
10.26	2,5-Bis(tetracenyl)-1,4-dihexyl-benzol (»DT-DHP«) (49)	122
10.27	1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-dihexyl-benzol (36)	122
10.28	2,3-Dibrom-5,8-epoxy-5,8-dihydro-1,4-dihexyl-naphtalin (38)	123
10.29	2,3-Dibrom-1,4-dihexyl-naphthalin (39)	124
10.30	1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexyl-anthracen (40)	125
10.31	7,14-Epoxy-5,5',6,7,14,15,16,16'-hexahydro-8,13-dihexyl-pentacen (42)	126
10.32	5,14-Dihexyl-7,12-dihydropentacen und 5,14-Dihexyl-6,13-dihydropentacen (43a + 43b)	127
10.33	5,14-Dihexylpentacen (44)	127

## II Abkürzungsverzeichnis

135

# I Einleitung

Im Jahre 1947 erfanden JOHN BARDEEN, WILLIAM SHOCKLEY und WALTER BRATTAIN den ersten Transistor.<sup>1</sup> Seitdem dominieren klassische anorganische Halbleiter wie z.B. Silicium oder auch Galliumarsenid die Informations- und Kommunikationstechnologie. Ein Nachteil dieser Bauelemente ist allerdings die recht aufwendige und energieintensive Herstellung von anorganischen Halbleitern und deren Verarbeitung zu Halbleiterbauelementen. Im Jahre 1986 berichteten A. TSUMURA, H. KOEZUKA und T. ANDO über den ersten organischen Feldeffekttransistor (O-FET).<sup>2</sup> Die organische Halbleiterschicht bestand hierbei aus elektrochemisch hergestelltem Polythiophen. Ein Jahr später gelang es Tang et al.,<sup>3</sup> aus  $AlQ_3$  erstmals eine organische Leuchtdiode (O-LED) herzustellen. Bis zu diesem Zeitpunkt fristeten organische Halbleiter ein Schattendasein, da man annahm, dass sie zu instabil und nicht leistungsfähig genug seien. Dabei stehen organische Feldeffekttransistoren überhaupt nicht in direkter Konkurrenz zu anorganischen FETs die auf einkristallinem Silicium beruhen, da diese eine um den Faktor 1000 höhere Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen.<sup>4</sup> Sie sind somit auch nicht für Anwendungen geeignet, die eine hohe Schaltgeschwindigkeit benötigen. Vergleicht man aber O-FETs mit Dünnschichttransistoren (TFTs), die aus amorphem Silicium gefertigt werden, so stellt man fest, dass die Schalteigenschaften von O-FETs denen der anorganischen TFTs gleichkommen. Darüber hinaus besitzen organische Materialien eine Reihe von Vorteilen. Ein sehr großer Vorteil von organischen Halbleitern ist deren einfache Verarbeitbarkeit.<sup>5</sup> So lassen sie sich zum einen unter moderaten Bedingungen durch Sublimation aufbringen und zum anderen nasschemisch aus Lösung verarbeiten. Hiermit besteht die Möglichkeit, organische Halbleiterbauelemente mittels kostengünstiger Verfahren<sup>6</sup> wie z.B. Spincoating, Ink-Jet-Printing<sup>7</sup> oder Offset-Druck herzustellen.<sup>8</sup> Mit diesen Methoden ist es somit auch möglich, großflächige Abscheidungen von halbleitenden Materialien auf flexiblen Substraten durchzuführen. Aus diesen Verarbeitungsvorteilen in Kombination mit niedrigen Kosten (angestrebter Preis: 1 Cent/Chip) ergibt sich eine Reihe von neuen Anwendungsmöglichkeiten. Eine potentielle Anwendung ist die Herstellung von elektronischen Etiketten, den so genannten RFID-Tags.<sup>9</sup> Diese sind passive Schaltkreise, deren Daten mit Radiowellen ausgelesen werden können. Somit ist es möglich, Gegenstände elektronisch zu etikettieren und zu verwalten. Dies eröffnet völlig neue Wege in der Logistik und könnte den optischen Barcode ersetzen. Darüber hinaus ermöglichen flexible Schaltkreise auf der Basis von organischen Feldeffekttransistoren in Kombination mit O-LEDs die Fabrikation von flexiblen Bildschirmen.<sup>10</sup>



**Abbildung 1.1:** Links: Elektronischer Barcode (*RFID-Tag*); die Spirale ist die Antenne, der schwarze Teil in der Mitte ist ein kleiner Chip. Rechts: Folie mit einer großen Anzahl an Plastikchips (© bei Philips)

## 2 Theorie

### 2.1 Physikalische Grundlagen

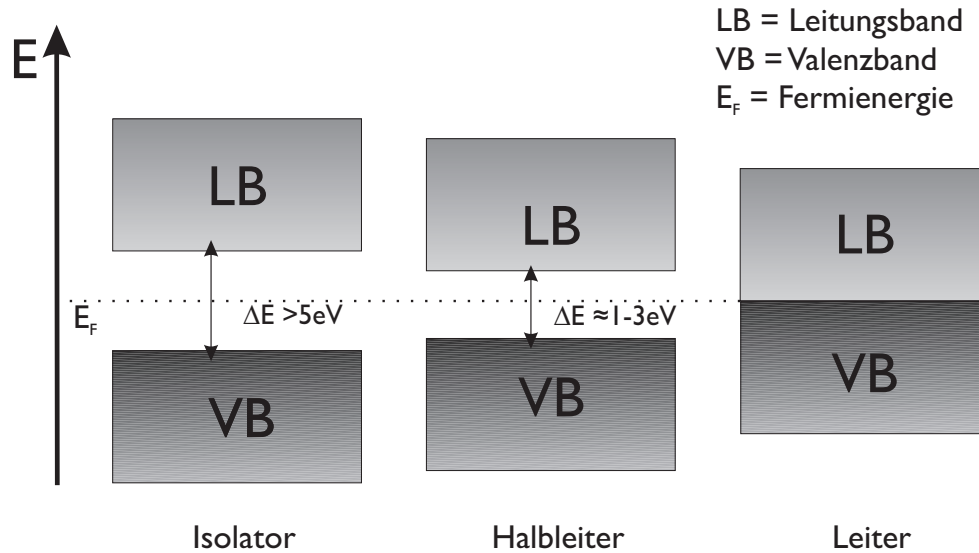
Lange Zeit nahm man an, dass organische Materialien aufgrund ihrer lokalisierten Bindungselektronen elektrische Isolatoren seien. Zu den organischen Materialien zählen dabei sowohl niedermolekulare Verbindungen als auch Polymere. Im Jahre 1976 zeigten ALAN MACDIARMID, HIDEKI SHIRAKAWA und ALAN J. HEEGER, dass Polyacetylen, ein Polymer mit einem konjugierten  $\pi$ -Elektronen System, nach der Einwirkung eines Oxidationsmittels eine erhebliche elektrische Leitfähigkeit aufweist.<sup>11</sup> Sie waren darüber hinaus in der Lage, dessen Leitfähigkeit<sup>12</sup> über einen großen Bereich - vom Isolator bis hin zum Metall - mittels dieser oxidativen »Dotierung« einzustellen. Unter Dotierung versteht man hierbei eine partielle Oxidation bzw. Reduktion des Polymeren. Für ihre grundlegenden Arbeiten über leitende und halbleitende Polymere wurden sie im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt.<sup>13</sup>

Die Frage, ob ein Material ein Isolator, Halbleiter oder Leiter ist, lässt sich mit einem Banddiagramm darstellen<sup>14</sup> (siehe Abbildung 2.1). Hierbei geht man davon aus, dass ein Festkörper leere Energiezustände in einem Leitungsband und vollständig gefüllte Energiezustände in einem Valenzband aufweist. Diese Bänder können durch eine Bandlücke voneinander getrennt sein. Ist diese Bandlücke sehr groß ( $> 5 \text{ eV}$ ), spricht man von einem Isolator. Beträgt die Bandlücke ca.  $1 \text{ eV}$  bis  $3 \text{ eV}$ , so ist das Material ein Halbleiter. Liegt das Leitungsband direkt auf dem Valenzband, so dass keine Bandlücke existiert, liegt ein metallischer Leiter vor.

#### 2.1.1 Organische Halbleiter

Eine Gemeinsamkeit von organischen und anorganischen Halbleitern ist zum einen die relative Größe von deren Bandlücke, zum anderen können sowohl anorganische als auch organische Halbleiter amorph, polykristallin oder auch kristallin vorliegen. Abgesehen von diesen Gemeinsamkeiten unterscheiden sich jedoch die weiteren physikalischen und elektronischen Eigenschaften sehr stark voneinander. Die Ursache hierfür liegt in ihrem chemischen Aufbau begründet. So bestehen anorganische Halbleiter wie z.B. einkristallines Silicium aus einem kovalent gebundenen Festkörper, der eine sehr hohe Strukturperfektion und sehr starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Si-Atomen aufweist. Organische Halbleiterschichten bestehen dementsgegen aus einzelnen Molekülen, die im Festkörper durch schwache intermolekulare *van der Waals* Kräfte gebunden sind.<sup>15</sup> Bedingt durch diese schwachen *van der Waals* Kräfte kommt es, dass organische Halbleiter bei weitem nicht die Strukturperfektion wie anorganische Materialien aufweisen und zudem die intermolekula-





**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Bandstrukturen von einem Isolator, einem Halbleiter und einem metallischen Leiter. Hierbei weist der Isolator eine sehr große Bandlücke auf, der halbleitende Zustand besitzt eine wesentlich geringere Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Der metallische Zustand weist keine Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen auf.

ren Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen sehr gering sind.<sup>16</sup> Dies führt zu Beeinträchtigungen des Ladungstransport. Um nun den Ladungstransport in solchen Materialien im Vergleich zu anorganischen Halbleitern zu beschreiben geht man wie folgt vor:

Die Ladungsträger in organischen Halbleitern weisen, im Gegensatz zu anorganischen Materialien, eine sehr hohe effektive Masse  $m^*$  ( $10-100 m_e$ ) auf ( $m_e$  ist hierbei die Masse eines Elektrons). Die effektive Masse beschreibt hierbei, wie stark die Wechselwirkungen zwischen Gitter und Ladungsträger sind. Aus der effektiven Masse lässt sich die mittlere freie Weglänge eines Ladungsträgers in einem Material abschätzen. Gleichung 2.1 beschreibt den Zusammenhang zwischen Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , effektiver Masse  $m^*$  und mittlerer Stoßzeit  $\tau$ . Letztere beschreibt die Dauer zwischen zwei Stößen des Ladungsträgers an dem Gitter.  $e_0$  ist hierbei die elektrische Feldkonstante. So ergibt sich bei organischen Halbleitern mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu \leq 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für die mittlere Stoßzeit:

$$\mu = \frac{e_0 \tau}{m^*} \Rightarrow \tau \approx 10^{-14} \text{ s} \quad (2.1)$$

Mit Hilfe der mittleren Stoßzeit lässt sich nun die mittlere freie Weglänge  $l$  eines Ladungsträgers durch Gleichung 2.2 bestimmen.

$$l = v_{th} \tau \approx \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}} \cdot \tau \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $v_{th}$  die Driftgeschwindigkeit,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Daraus folgt, dass die mittlere freie Weglänge für einen Ladungsträger  $l \leq 3 \text{ \AA}$  ist. Bei anorganischen Halbleitern hingegen beträgt die mittlere freie Weglänge 100 bis 1000  $\text{\AA}$ .

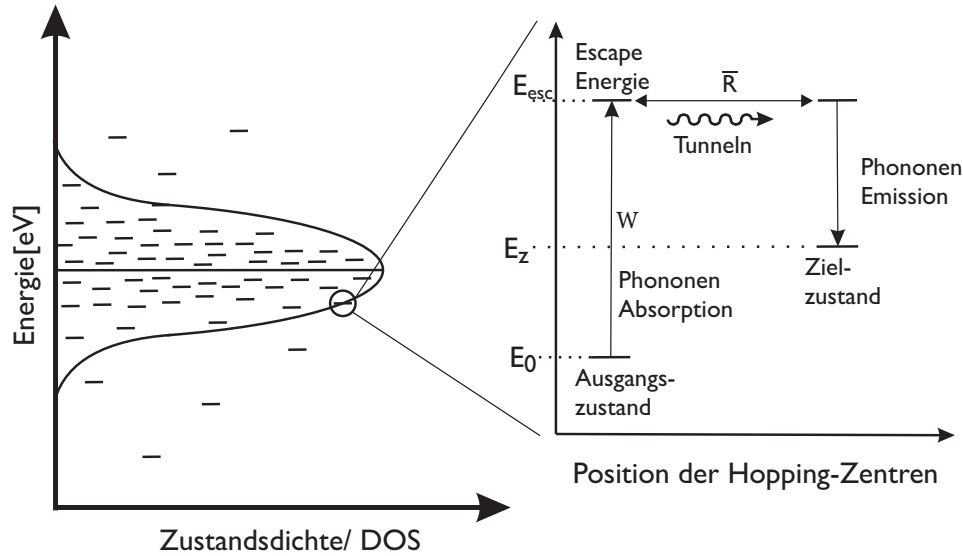
Dies hat zur Folge, dass ein Ladungsträger in organischen Halbleitern nahezu an jedem Molekül gestreut wird, so dass man von einer Lokalisierung der Ladungsträger auf einzelnen Molekülen sprechen kann. Man nennt dies die Bildung eines »kleinen Polarons«. Im chemischen Sinne kann man bei einem Polaron von einem »oxidierten« bzw. »reduzierten« Molekül sprechen. Aufgrund dieser starken Lokalisierung der Ladungsträger kann man bei organischen Halbleitern den Ladungstransport nicht mit einem Bändermodell analog zu anorganischen Halbleitern beschreiben. Die hierbei gemachte Annahme, wonach die Elektron-Gitter-Wechselwirkung nur eine kleine Störung darstellt, ist für organische Materialien mit kleinen Ladungsträgerbeweglichkeiten nicht mehr gültig. Dadurch kommt es auch, dass man die Energielücke in einem organischen Halbleiter nicht mit dem Abstand von Valenzband und Leitungsband beschreiben kann. Die Energielücke in einem organischen Halbleiter, und somit dessen physikalische und elektronische Eigenschaften, werden überwiegend durch den HOMO/ LUMO Abstand (»HOMO: *highest occupied molecular orbital*, LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*«) der einzelnen Moleküle bestimmt. Durch die van der Waals-Wechselwirkung kommt es zwar zu einer weiteren Aufspaltung der Energiezustände, diese ist aber im Vergleich zu der energetischen Aufspaltung der Molekülorbitale sehr klein.

Ein geeigneteres Modell, um den Ladungstransport in organischen Halbleitern zu beschreiben, beruht auf Überlegungen von MILLER und ABRAHAM.<sup>17,18</sup> Sie gingen davon aus, dass der Ladungstransport zwischen zwei lokalisierten Zuständen durch einen Hopping-Mechanismus beschrieben werden kann (siehe Abbildung 2.2). Die lokalen HOMO und LUMO Zustände sind hierbei gaussförmig verteilt.<sup>19</sup> Die Grundlage ihres Hoppingmodells stellt das Tunneln eines Ladungsträgers von einem Ausgangs- zu einem Zielzustand dar.

Die Wahrscheinlichkeit eines Tunnel-Prozesses zwischen einem Ausgangs- und einem Zielzustand in dem Miller-Abraham Modell wird mithilfe der folgenden Gleichung beschrieben:

$$\nu = \nu_0 \exp(-2\alpha R) \quad (2.3)$$

In dieser Gleichung ist  $R$  der räumliche Abstand zwischen Ausgangs- und Zielzustand,  $\alpha$  der räumliche Verlauf der Überlappungswellenfunktion und  $\nu$  die »attempt-to-escape frequency«, d.h. die Frequenz mit der der Ladungsträger versucht, sich aus einem lokalen Zustand zu befreien. Die Frequenz  $\nu_0$  entspricht der Phononenfrequenz (»Gitterschwingungsfrequenz«) des Festkörpers, die in einem Bereich von  $10^{13} - 10^{14}$  Hz liegt. Da ein Tunnelprozess allerdings nur zwischen iso-energetischen Zuständen stattfinden kann, muss oftmals eine Energiedifferenz ausgeglichen werden. Hierbei wird die Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand durch eine Phononen-Absorption bzw. Emission kompensiert (siehe Abbildung 2.2). Für eine Phononen-Emission, das bedeutet einen Abwärtsprung, setzt man die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang gleich 1, die Absorption wird mit einer Boltzmannstatistik genähert. Mit diesen Überlegungen folgt aus Gleichung (2.3), die die Tunnelwahrscheinlichkeit darstellt, Gleichung (2.4). Diese beschreibt die Wahrschein-



**Abbildung 2.2:** Links: Schematische Verteilung der Grenzorbitale in einem organischen Halbleiter (gilt sowohl für HOMO's als auch für LUMO's). Rechts: Schematische Darstellung des Ladungstransports mittels eines Hopping-Mechanismus. Die Energiedifferenz wird hierbei durch Phononenabsorptionen bzw. Emissionen ausgeglichen.<sup>17</sup>

lichkeit eines Hopping-Prozesses in einem organischen Halbleiter.

$$\nu = \nu_0 \exp(-2\alpha R) \left\{ \begin{array}{ll} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) & \text{für Aufwärtssprünge}(\Delta E > 0) \\ 1 & \text{für Abwärtssprünge}(\Delta E < 0) \end{array} \right\} \quad (2.4)$$

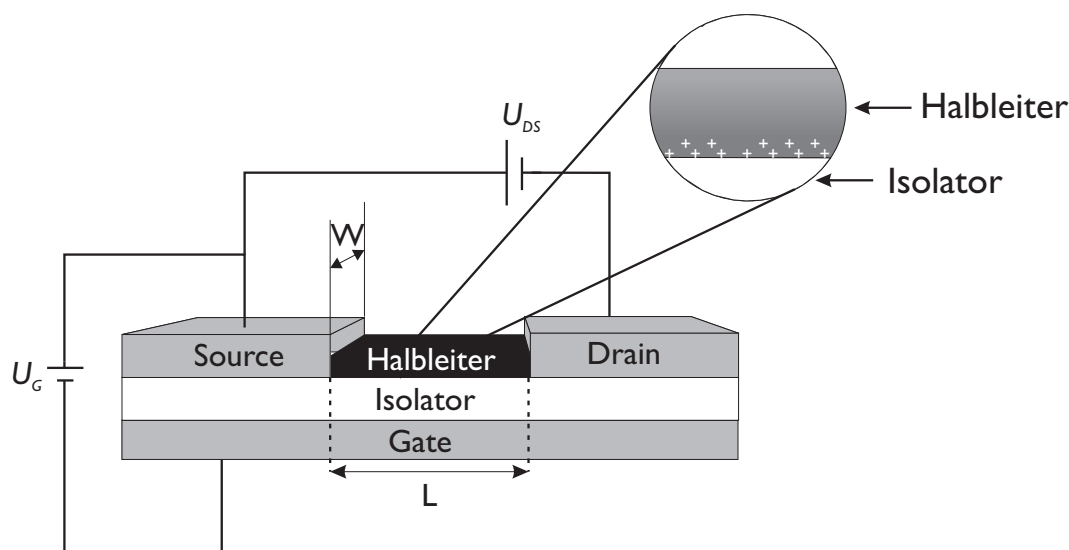
Diese mikroskopische Größe für die Hoppingwahrscheinlichkeit besagt, wie schnell sich ein Ladungsträger aus einem lokalisierten Zustand »befreien« kann. Da die Hoppingwahrscheinlichkeit in Gleichung 2.4 stark abhängig ist von der Energiedifferenz  $\Delta E$ , die als Grundvoraussetzung für das Tunneln eines Ladungsträgers zwischen zwei Zuständen überwunden werden muss, ist es von Vorteil wenn diese Differenz gering ist. Das bedeutet, dass die Grenzorbitale der einzelnen Moleküle energetisch ähnlich liegen müssen. Dies ist der Fall, wenn die Kristallinität der dünnen Schichten möglichst hoch ist, da in diesem Falle eine relativ schmale energetische Verteilung der Grenzorbitale vorliegt. In amorphen Schichten nimmt die energetische Aufspaltung der Grenzorbitale dementsgegen zu, so dass sich dadurch die Hoppingwahrscheinlichkeit verringert. Eine direkte Folge aus dieser Abhängigkeit ist die Tatsache, dass man eine möglichst hoch geordnete Festkörperstruktur benötigt, um hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zu erreichen.

Da diese »Befreiung« den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in dem Ladungstransport darstellt, ergibt sich daraus, dass die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ , die in einem TFT gemessen wird, mit der Hoppingrate korreliert:

$$\mu \sim \nu \quad (2.5)$$

Gängige Ladungsträgerbeweglichkeiten für amorphe und teilkristalline organische Halbleiter liegen im Bereich von  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bis ca.  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

## 2.2 Organische Feldeffekttransistoren



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung eines organischen Feldeffekttransistors. Hierbei ist »W« die Kanalbreite und »L« die Kanallänge des Transistors. Die Vergrößerung zeigt die Ausbildung eines leitfähigen Kanals an der Grenzfläche Isolator/O-HL.

Transistoren stellen die wichtigsten Bauelemente in der modernen Mikroelektronik dar. Der bedeutsamste Vertreter hierbei ist der auf Silicium basierende Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor (»MOSFET«). Er weist sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf, so dass die Schalteigenschaften des MOSFET nahezu unschlagbar sind. Ein großer Nachteil ist allerdings, wie eingangs bereits angedeutet, die aufwendige Fertigung dieser Bauelemente, da sie auf hochreinem, kristallinen Silicium beruhen und diese Technologie somit zu teuer für einfache Schaltungen und großflächige Beschichtungen ist.

Alternativ hierzu entstand daher der Dünnschichttransistor (TFT). In einem TFT ist das einkristalline Silicium durch polykristallines bzw. amorphes, wasserstoffdotiertes Silicium ersetzt, so dass die Fertigung von TFTs wesentlich preisgünstiger ist. Sie weisen allerdings nur Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von  $0,5\text{--}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf. Dennoch sind sie heute die Basis nahezu aller Flüssigkristallbildschirme. Eine weitere Vereinfachung der Fertigung und damit Kostensenkung wäre möglich, wenn man anstelle des amorphen bzw. polykristallinen Siliciums organische Materialien verwenden würde. Organische Feldeffekttransistoren (O-FETs) weisen gegenüber ihren anorganischen Pendanten darüberhinaus weitere Vorteile auf.<sup>20</sup> So lassen sie sich sehr einfach auf großen Flächen durch nasschemische Verfahren, wie z.B. Spin-Coating oder auch Ink-Jet-Printing, herstellen.<sup>21</sup> Ein weiterer Vorzug ist eine wesentlich niedrigere Verarbeitungstemperatur, die z.B. die Verwendung von flexiblen Kunststoffsubstraten als Unterlage ermöglicht. Dadurch könnte man mechanisch flexible Schaltkreise herstellen. In diesem Abschnitt sollen daher die Funktionsweise und die physikalischen Grundlagen eines organischen Feldeffekttransistors skizziert werden. Darüber hinaus wird eine vereinfachte Herleitung der Transistorgleichungen beschrieben.

Ein typischer organischer Feldeffekttransistor (siehe Abbildung 2.3) besteht aus zwei Elektroden (Source und Drain), die durch eine Halbleiterschicht miteinander verbunden sind. Eine dritte Elektrode, die Gate-Elektrode ist durch einen Isolator von den beiden anderen Elektroden sowie der halbleitenden Schicht getrennt. Legt man eine Spannung zwischen der Source- und der Gate-Elektrode an, führt dies zu einer Akkumulation von Ladungsträgern an der Grenzfläche Halbleiter/Isolator. Hierbei wird ein leitfähiger Kanal an der Grenzfläche gebildet. Das Anlegen einer Querspannung zwischen Source- und Drain-Elektrode führt daher anschließend zu einem Ladungsfluss zwischen diesen Elektroden.

Das Akkumulieren von Ladungsträgern in einem O-FET kann analog zu dem Laden eines Kondensators betrachtet werden, so dass sich von dessen Beschreibung ausgehend auch ein Transistor mathematisch beschreiben lässt: Bildet man einen Kondensator mit der Kapazität  $C$  aus der Gate-Elektrode, dem Isolator und der organischen Halbleiterschicht, so induziert eine Spannung  $U_G$  eine Ladung  $Q$  an der Grenzfläche zwischen Isolator und Halbleiter. Da in einem Transistor nun zusätzlich eine Spannung zwischen Source und Drain  $U_{SD}$  angelegt ist, ergibt sich hieraus, dass der Spannungsabfall über den Isolator im halbleitenden Kanal ortsabhängig wird ( $U_G - U_{eff}(x)$ ). Somit ergibt sich eine von der Source- ( $x=0$ ) zur Drain- ( $x=L$ ) Elektrode ortsabhängige Ladungsmenge, die wie folgt definiert ist:

$$\frac{dQ}{dx} = \frac{C}{L} (U_G - U_{eff}) \quad (2.6)$$

Nimmt man nun weiterhin vereinfachend an, dass  $U_{eff}$  einen linearen Verlauf besitzt, wobei  $U_{eff}(x=0) = 0 \text{ V}$  und  $U_{eff}(x=L) = U_{DS}$  sind, so ergibt sich für den Source-Drain Strom ( $I_D$ ):

$$I_D = \mu \frac{dQ}{dx} \frac{dU_{eff}}{dx} \quad (2.7)$$

Setzt man nun voraus, dass  $I_D$  unabhängig von  $x$  ist, folgt aus den vorangegangenen Gleichungen:

$$\int_0^L I_D dx = \mu \frac{C}{L} \int_0^{U_{DS}} (U_G - U_{eff}) dU_{eff} \quad (2.8)$$

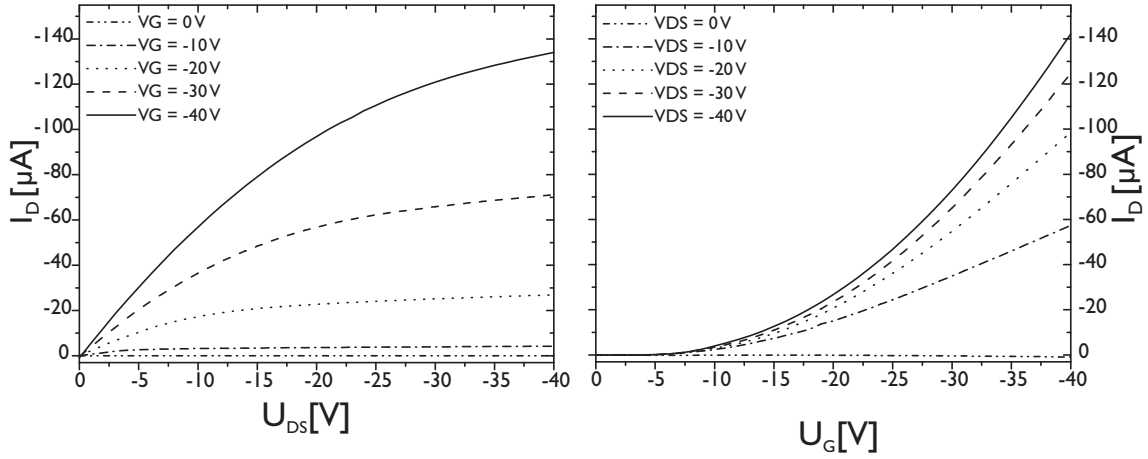
Substituiert man die Kapazität  $C$  durch eine Flächenkapazität  $C_i = C/(WL)$ , wobei  $L$  die Kanallänge und  $W$  die Kanalbreite darstellt, ergibt sich für den Source-Drain Strom:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu (U_G U_{DS} - \frac{1}{2} U_{DS}^2) \quad (2.9)$$

Für den Fall, dass  $U_G \gg U_{DS}$  ist, vereinfacht sich Formel (2.9) zu:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu U_G U_{DS} \quad (2.10)$$

Hierbei steigt der Source-Drain-Strom  $I_D$  linear in Abhängigkeit von  $U_{DS}$  bis zu dem Punkt, an dem  $U_{DS} = U_G$  ist. Dies ist der so genannte »Pinch off« Punkt, wo es zu einer Abnahme der induzierten Ladungsträger an der Grenzfläche Halbleiter/Isolator, dem so genannten »Abschnüren« kommt. Die Folge hiervon ist eine Sättigung des Drain-Stromes. Durch Einsetzen



**Abbildung 2.4:** Darstellung der Ausgangskennlinien- (links) und Transferkennlinien- (rechts) eines Pentacen Transistors.

von  $U_G = U_{DS}$  in Gleichung (2.9) ergibt sich für den Sättigungsbereich eine quadratische Abhängigkeit des Source-Drain-Stromes von  $U_G$ :

$$I_D = \frac{W}{2L} C_i \mu U_G^2 \quad (2.11)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2.10) und (2.11) ist es jetzt möglich, aus den Transistorkennlinien (siehe Abbildung 2.4) die Ladungsträgerbeweglichkeiten zu ermitteln: Aus den Ausgangskennlinien lässt sich mittels Gleichung (2.10) die Ladungsträgerbeweglichkeit bestimmen. Gleichung (2.11) ermöglicht dies bei den entsprechenden Transferkennlinien.

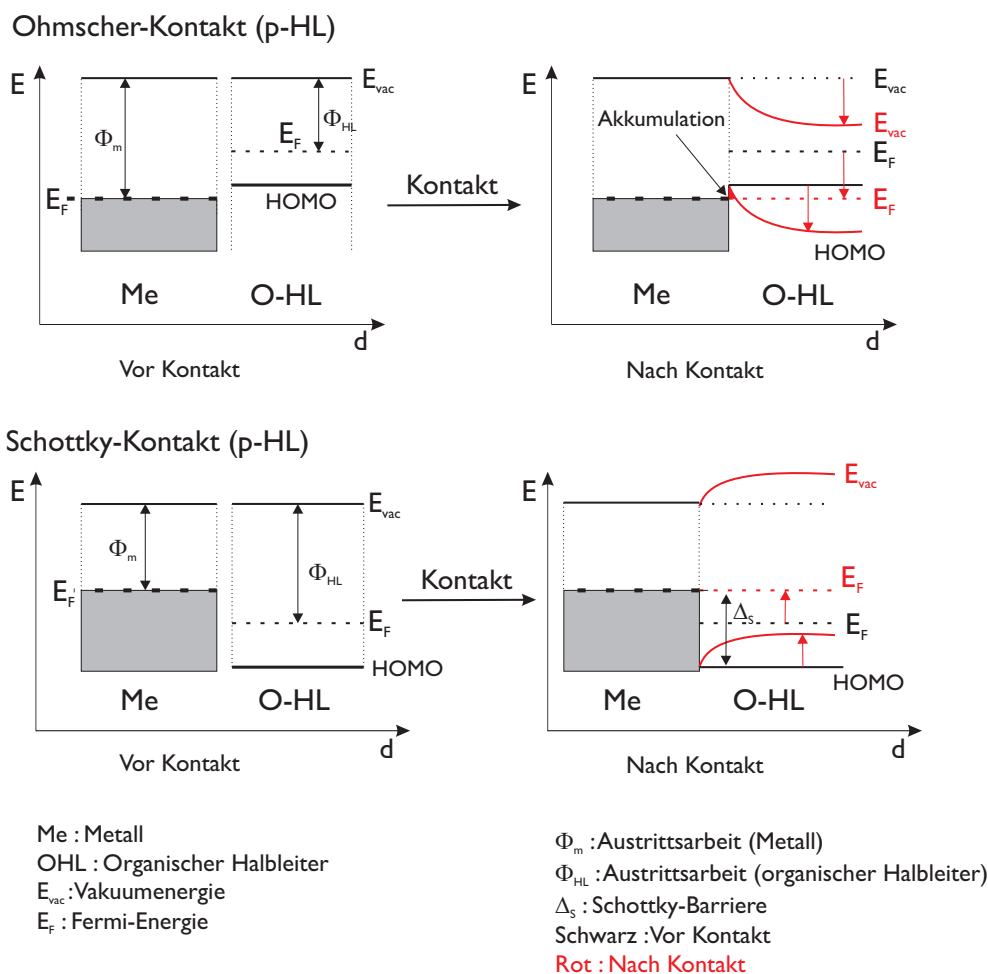
In realen Transistoren können jedoch bei  $U_G = 0$  V bereits Ladungsträger in der Halbleiterschicht vorhanden sein (z.B. durch Dotierung), so dass oftmals eine Gegenspannung von Nöten ist, um alle Ladungen aus dem Kanal zu entfernen. Auch ist es möglich, dass zunächst vorhandene Haftstellen durch eine bestimmte Anzahl an akkumulierten Ladungsträgern gefüllt werden müssen, um danach einen Ladungsfluss zu ermöglichen. Dieses Abweichen von dem idealen Verhalten lässt sich mit der Einführung einer formellen Schwellspannung  $U_{th}$  (*threshold voltage*) berücksichtigen, um die die Gate-Spannung korrigiert wird.<sup>1</sup> Die hieraus resultierenden Gleichungen sind die so genannten SHOCKLEY-Gleichungen

$$|I_D| = \frac{WC}{L} \mu \left( (U_G - U_{th}) - \frac{1}{2} U_D \right) U_D \quad \text{für } |U_D| \leq |U_G - U_S| \quad (2.12)$$

$$|I_D| = \frac{WC}{L} \mu (U_G - U_{th})^2 \quad \text{für } |U_D| \geq |U_G - U_S| \quad (2.13)$$

Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist allerdings nicht die einzige entscheidende Kenngröße für einen Transistor. Von sehr großer Bedeutung ist auch das *On/Off-Verhältnis*, d.h. der Stromfluss im »On« - Zustand im Vergleich zu dem Stromfluß im ausgeschalteten Bauteil (»Off«). Dieses wird im Falle einer an einen Transistor angelegten Gate- und Source-Drain-Spannung von -40 V gemäß folgender Gleichung ermittelt:

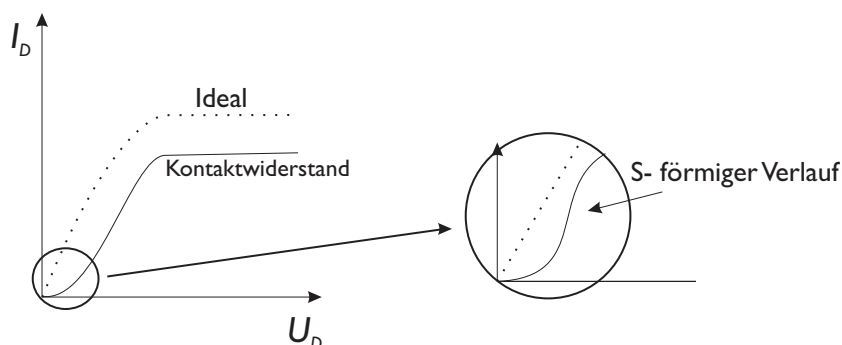
$$I_{on/off} = \frac{I_D(on) | U_{DS} = U_G = -40V}{I_D(off) | U_{DS} = 0V, U_G = 0V} \quad (2.14)$$



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Potentialverhältnisse bei einem Metall/organischen Halbleiter-Kontakt.<sup>22</sup>

Zusätzlich zu den Ladungsträgerbeweglichkeiten lassen sich aus den Ausgangskennlinien Informationen über die Art der Ladungsträgerinjektion gewinnen. Sehr wichtig ist eine energetische Anpassung der Grenzorbitale der organischen Halbleiter an die Austrittsarbeit der entsprechenden Elektroden, um eine gute Ladungsträgerinjektion zu gewährleisten. Abbildung 2.5 zeigt dies schematisch für den Falle eines p-Halbleiters. Die Erklärung ist wie folgt:

Der obere Teil der Abbildung zeigt schematisch den Fall eines ohmschen-Kontaktes. Das linke Bild stellt hierbei ein Energieschema vor einem Kontakt Metall/Halbleiter dar, das rechte nach einem Kontakt. Vor dem Kontakt weisen die Materialien zumeist eine unterschiedliche Fermi-Energie auf (Bei einem Metall stellt die Leitungsbandkante seine Fermi-Energie dar), das Vakuumniveau der Materialien besitzt per Definition den gleichen Wert. Im Falle eines Kontaktes der beiden Materialien sind diese aufgrund der unterschiedlichen Fermi-Energien nicht im elektrischen Gleichgewicht, so dass es, um einen elektrischen Gleichgewichtszustand zu erlangen, zu einer Angleichung der Fermi-Energien kommt. Hierbei gleicht sich der Halbleiter dem Metall an, da das Metall eine wesentlich höhere Zu-

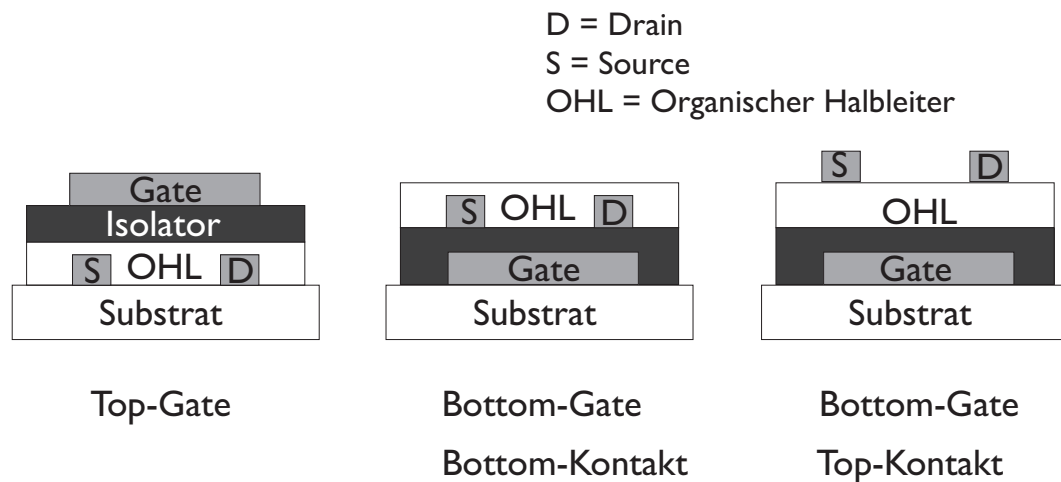


**Abbildung 2.6:** Hinweise auf Kontaktwiderstände, die gestrichelte Linie zeigt einen Ohmschen Verlauf, die durchgezogene Linie deutet aufgrund des S-förmigen Verlaufs auf einen Kontaktwiderstand hin.

standsichte aufweist. Bei dieser »Grenzflächenreaktion« verändern sich auch die weiteren Energielagen des O-HL (die schwarz dargestellten Linien sind die entsprechenden Energielagen vor dem Kontakt Halbleiter/Metall, die roten Linien stellen die Lage der Energieniveaus nach einem Kontakt dar). Die Vakuumenergie des Halbleiters verändert sich entsprechend dem Shift der Fermi-Energie. An der Grenzfläche Metall/O-HL darf es per Definition allerdings nicht zu einem unsteten Verhalten der Vakuumenergie kommen, so dass das  $E_{\text{vac}}$  einen »gebogenen« Verlauf annimmt. Parallel zu der »Verbiegung« des  $E_{\text{vac}}$  verändert auch das HOMO-Niveau seine energetische Lage, auch hier kommt es zu einer »Verbiegung« der Energiezustände. In Extremfällen kann es dazu kommen, dass HOMO-Lagen energetisch über der Fermi-Energie liegen. Da die Fermi-Energie die obere Grenze der besetzten Zustände darstellt, sind somit die HOMO-Lagen des Halbleiters oberhalb der Fermi-Energie unbesetzt - es resultieren somit in dem Falle eines p-Halbleiters Löcher an dem Kontakt Metall/O-HL (vgl. Abb. 2.5, Akkumulation). Diese Ladungsträgeranreicherung an der Grenzfläche kann wiederum als Ladungsträgerreservoir dienen. Betrachtet man für einen solchen Fall eine Ausgangskennlinie eines Transistors (siehe Abbildung 2.6, gestrichelte Linie), so nimmt der Drain-Strom linear mit der Drain-Spannung zu.<sup>23</sup> Dieses Verhalten bedeutet, dass der Ladungsfluss durch das Bauteil nicht durch Kontaktwiderstände limitiert, in anderen Worten injektionslimitiert ist.

Bei einem Schottky-Kontakt hingegen kommt es bei der Angleichung der Fermi-Energien nicht zu einer Akkumulation von Ladungsträgern an der Grenzfläche Metall/O-HL (vgl. Abb. 2.5 unten). In Extremfällen kann es sogar, wie hier dargestellt, zu einer starken Zunahme des Abstandes HOMO/Fermi-Energie an der Grenzfläche der kontaktierten Materialien kommen. Dies hat eine Injektionsbarriere, auch Schottkybarriere ( $\Delta_s$ ) genannt, zur Folge. Betrachtet man für diesen Fall die Ausgangskennlinie eines Transistors, so nimmt der Drain-Strom nicht linear mit der Drain-Spannung zu. Es zeigt sich vielmehr ein S-förmiger Verlauf, der auf Kontaktwiderstände in dem O-FET hindeutet.





**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen O-FET Bauweisen.

## 2.3 Transistor-Geometrien

Für die Herstellung von organischen Feldeffekttransistoren existieren eine Reihe von Bauweisen. Sie lassen sich anhand der Lage der Elektroden unterscheiden. So unterscheidet man z.B. zwischen »Top-Gate«- und »Bottom-Gate«-Transistoren (siehe Abbildung 2.7).

Bei Top-Gate-Transistoren wird das halbleitende Material auf ein vorstrukturiertes Transistorsubstrat aufgebracht. Im Anschluss wird der Isolator und letztlich die Gate-Elektrode abgeschieden. Der Vorteil dieser Bauweise liegt zum einen in der Verkapselung des organischen Halbleiters durch die Gate-Elektrode gegen Umwelteinflüsse, zum anderen besitzt man eine große Variationsmöglichkeit hinsichtlich des verwendeten Substrates, wie z.B. auch Polymersubstrate.

Eine weitere - und die heute überwiegend verwendete - Bauweise stellen Bottom-Gate-Transistoren dar. Diese lassen sich in zwei Unterarten hinsichtlich der Lage der Source- und Drain-Elektroden unterscheiden. Dies sind »Bottom-Kontakt«- und »Top-Kontakt«-Geometrien. Bottom-Kontakt-Transistoren bestehen zumeist aus einem Siliciumsubstrat, das als Gate-Elektrode fungiert. Hierauf wird Siliciumdioxid als Isolator aufgebracht. Auf dem Isolator befinden sich lithographisch strukturierte Elektroden, auf die der Halbleiter in einem letzten Schritt abgeschieden wird. Bei Top-Kontakt-Bauweisen werden im Gegensatz hierzu die Elektroden in einem letzten Schritt auf dem Halbleiter abgeschieden. Die Strukturierung wird hierbei mit Hilfe von Schattenmasken durchgeführt. Der Vorteil dieser Bauweisen ist die Verfügbarkeit von einheitlichen und hochwertigen Transistorsubstraten aus der klassischen Siliciumtechnologie. Der Begriff »Organischer Feldeffekttransistor« ist dann allerdings mit Vorbehalt zu benutzen, da in diesem Falle nur die halbleitende Schicht aus einem organischem Material besteht. Da die Charakterisierung der synthetisierten organischen Halbleiter im Vordergrund stand, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich fertig strukturierte Bottom-Gate-Strukturen auf Siliciumbasis verwendet.

## 2.4 Organische Halbleiter

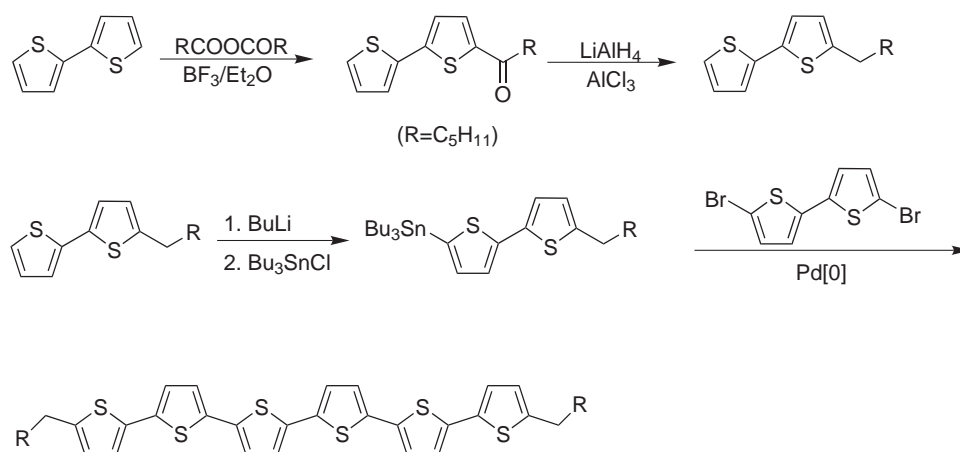
Ein wichtiger Aspekt in der organischen Elektronik ist die Synthese von maßgeschneiderten Materialien, die als halbleitende Schichten in elektronischen Bauelementen verwendet werden können.<sup>24</sup> Organische Materialien lassen sich hinsichtlich ihrer Majoritäts-Ladungsträger in n- bzw. p-Halbleiter unterteilen. In einem n-Halbleiter sind die Ladungsträger Elektronen, in einem p-Halbleiter Löcher. Die im Rahmen dieser Arbeit genannten Beispiele beziehen sich, wenn nicht anders erwähnt, auf p-Halbleiter.

Durch gezielte Synthesen ist es prinzipiell möglich, die Struktur der organischen Moleküle so zu variieren, dass sie hinsichtlich der Anwendung in organischen Leuchtdioden (O-LEDs) oder Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs) optimiert sind. Für die Verwendung in Leuchtdioden benötigt man z. B. Verbindungen, die eine hohe Rekombinationstendenz der Ladungsträger auf einem Molekül und somit eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweisen. Dies sind zumeist amorphe Materialien. In Transistoren wiederum müssen die Substanzen eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit besitzen, da diese direkt mit der Schaltgeschwindigkeit der Bauelemente korreliert. Hierfür sollten die Verbindungen eine hohe Kristallisationstendenz aufweisen. Nur dann können die Moleküle im Festkörper ein hoch geordnetes Gitter bilden, was - wie zuvor diskutiert - maßgeblich für gute Ladungsträgerbeweglichkeiten ist. Im chemischen Bild bedeutet dies z.B., dass eine möglichst große  $\pi$ -Überlappung zwischen den Molekülen realisiert ist. Hierdurch steigt die Wahrscheinlichkeit des Hüpffprozesses eines Ladungsträgers von einem Molekül zu dem nächsten Molekül. Zusätzlich müssen die organischen Verbindungen eine hohe Reinheit und Stabilität aufweisen, da Verunreinigungen als Dotierungen bzw. Ladungsträgerfallen wirken und somit die elektronischen Eigenschaften der Materialien stark beeinflussen.

Organische Halbleiter lassen sich in zwei Substanzklassen einteilen, die Unterschiede in ihren charakteristischen Eigenschaften aufweisen.<sup>25</sup> Dies sind zum einen konjugierte Polymere, zumeist Polyaromaten, zum anderen niedermolekulare und somit sublimierbare Substanzen (»Kleine Moleküle«). Die Vorteile der Polymeren liegen in ihrer guten Verarbeitbarkeit. Sie lassen sich aus Lösung heraus verarbeiten und weisen gute Filmbildungseigenschaften auf, so dass homogene, großflächige Beschichtungen einfach zugänglich sind. Hieraus resultieren niedrige Herstellungskosten. Die Nachteile der Polymere liegen z.B. in ihrer hohen Polydispersität, einer schwierigen Reinigung und in einer niedrigeren Ordnung der Moleküle im Festkörper. Im Gegensatz dazu stehen niedermolekulare Verbindungen. Sie lassen sich sehr gut durch Umkristallisation bzw. Gradientensublimation reinigen und weisen eine sehr hohe Ordnung in dünnen Filmen auf. Der Nachteil dieser Substanzklasse liegt in der Verarbeitung. So lassen sie sich kaum aus Lösung verarbeiten, da sie keine guten Filmbildungseigenschaften besitzen. Vielmehr müssen sie mittels Vakuumsublimation auf das Bauelement aufgebracht werden, was wiederum den Fertigungsprozess verteuert.

### 2.4.1 Kleine Moleküle/Oligomere

Die am meisten untersuchten kleinen Moleküle lassen sich in drei Substanzklassen einteilen: Dies sind Oligothiophene, Phthalocyanine und Oligoacene.



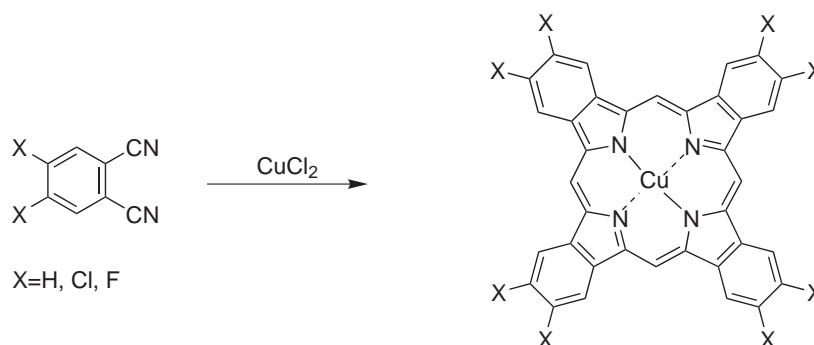
**Abbildung 2.8:** Optimierte Oligothiophensynthese nach Katz et al.<sup>28</sup>

Oligothiophene bestehen aus mehreren 2,5-verknüpften Thiophenringen, die z.B. mittels Übergangsmetall-katalysierter Kreuzkupplungen aufgebaut werden können.<sup>26</sup> Die gängigste Reaktion hierfür stellt die Stille-Kupplung dar.<sup>27</sup> Abbildung 2.8 zeigt eine optimierte Syntheseroute für die Darstellung von »Dihexyl- $\alpha$ -hexathiophen«.<sup>28</sup> Bei dieser Syntheseroute wurde sehr großen Wert auf eine einfache und vollständige Reinigung der Produkte gelegt. Dementsprechend wurden die einzelnen Syntheseschritte bedacht. Zunächst wird Bithiophen mittels einer einfachen Friedel-Craft-Acylierung in 5-Hexanoylbithiophen überführt, welches daraufhin mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  reduziert wird. Diese Verbindung wird daraufhin stanisiert und mit Dibrombithiophen in einer Stille-Kupplung umgesetzt. Hierbei erhält man »Dihexyl- $\alpha$ -hexathiophen«.

Die physikalischen Eigenschaften der Oligothiophene sind stark abhängig von ihrer Struktur. So führt eine Verlängerung der Kette zu einer Verringerung des *HOMO/LUMO*-Abstandes. Zudem führt dies in Kombination mit der Anbindung von Alkylseitenketten in den  $\omega$ -Positionen der Oligomere zu einer Zunahme der Formanisotropie der Moleküle. Die Folge hiervon ist eine erhöhte kristalline Ordnung der Verbindungen im Festkörper und infolgedessen eine verbesserte Ladungsträgerbeweglichkeit.

Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Phthalocyanine dar.<sup>29</sup> Ihr großer Vorteil liegt in der einfachen synthetischen Zugänglichkeit. Sie entstehen z.B. beim Erhitzen von Phthalsäuredinitril in Gegenwart von  $\text{CuCl}_2$ , wobei sich das in blauen Nadeln kristallisierende Kupferphthalocyanin (»CuPc«) bildet (siehe Abbildung 2.9). Die maximal ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten erreichen Werte von  $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>30</sup> Die Energielagen der Phthalocyanine lassen sich sehr gut durch elektronenziehende oder -schiebende Substituenten einstellen. So ist das entsprechende Fluorophthalocyanin aufgrund der verringerten LUMO-Energie ein recht guter n-Halbleiter.

Die am besten untersuchten niedermolekularen organischen Halbleiter sind Oligoacene.<sup>31</sup> Der Grund hierfür liegt in ihrer sehr hohen Ladungsträgerbeweglichkeit, die Werte bis zu  $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht.<sup>32</sup> Sie bestehen aus linear annelierten Benzolringen, wobei mit zunehmender Anzahl der Ringe die Stabilität der Kohlenwasserstoffe abnimmt. Die promi-



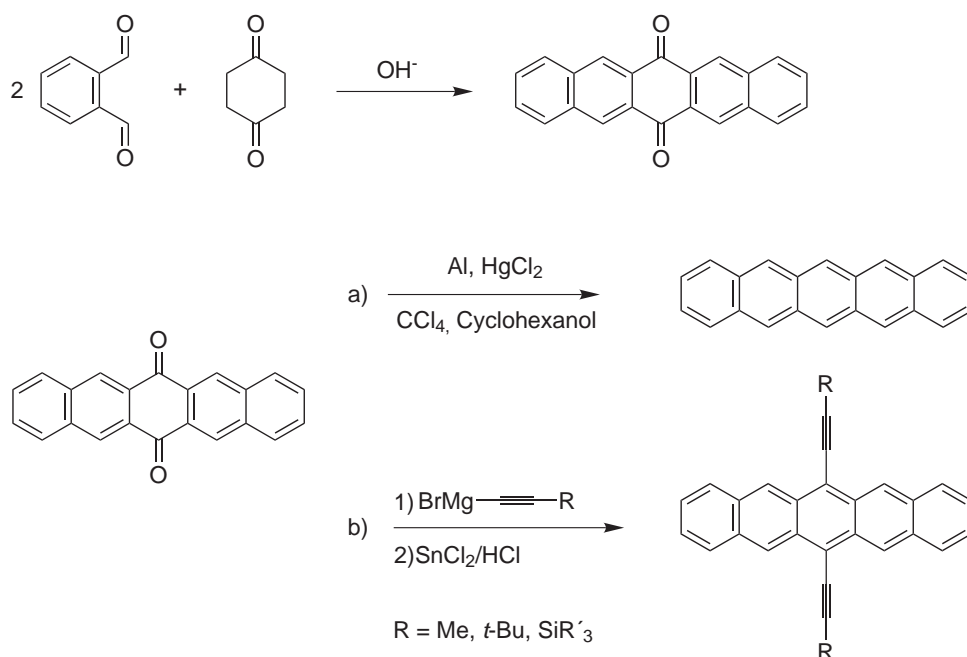
**Abbildung 2.9:** Phthalocyaninsynthese aus Phthalsäuredinitril und Kupferchlorid

nentesten Vertreter sind Tetracen und Pentacen. Ein großer Nachteil von unsubstituiertem Pentacen ist allerdings dessen sehr geringe Löslichkeit sowie parallel vorliegende Kristallmodifikationen, die die Schichtperfektion in O-FETs beeinträchtigen können. Für die Synthese von Tetracen und Pentacen existiert eine Reihe von Routen,<sup>33</sup> wobei die wichtigsten im Folgenden skizziert werden (siehe Abbildung 2.10 und 2.11).

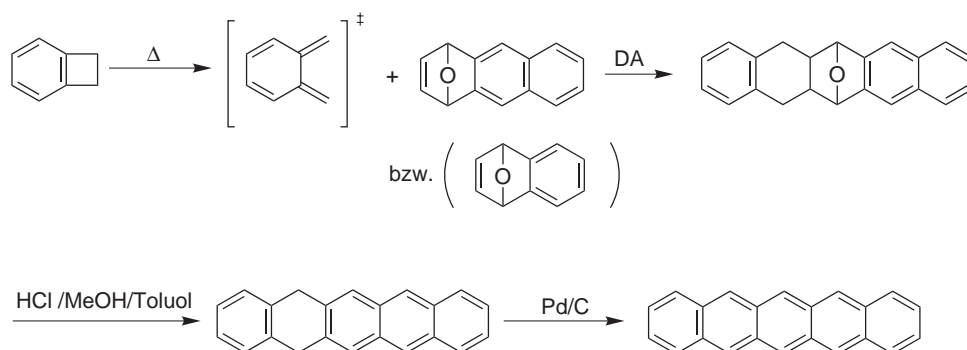
Eine klassische Route für die Darstellung von Pentacen verläuft über eine Aldolkondensation (vgl. Abb. 2.10).<sup>34</sup> Hierbei werden in einem ersten Schritt zwei Äquivalente Phthalaldehyd mit Cyclohexadion unter basischen Bedingungen umgesetzt. Das so entstandene Pentachinon kann nun einerseits mittels einer Reduktion mit Al/HgCl<sub>2</sub> zu Pentacen umgesetzt werden, andererseits ermöglicht die Umsetzung mit Ethinyl-Grignard-Reagenzien und anschließende Aufarbeitung mit salzsaurer Stannylchlorid-Lösung die Darstellung von ethinylierten Pentacenderivaten.<sup>35</sup> Diese Route erlaubt die Darstellung von löslichen Verbindungen, die aber nur in lateraler Position substituiert sein können. Zudem ist es nicht ohne weiteres möglich, selektiv eine funktionelle Gruppe an ein solches Pentacen anzubinden. Die erhaltenen Ladungsträgerbeweglichkeiten für diese Verbindungen liegen im Bereich von 0,1 cm<sup>2</sup>/Vs.

Eine weitere Möglichkeit, Oligoacene darzustellen, bieten Diels-Alder Reaktionen (vgl. Abb. 2.11). Eine sehr elegante Route beruht auf den Arbeiten von »HART ET AL.«.<sup>36</sup> Aufgrund des modularen Konzeptes ermöglicht sie sowohl die Synthese von Tetracen und Pentacen als auch die von höheren Acengrundgerüsten. Der Schlüsselschritt hierbei ist die thermische Ringöffnung von Benzocyclobuten, die zu dem hochreaktiven o-Xylylen führt. Dies reagiert daraufhin mit Anthracen-1,4-endoxid in einer Cycloaddition zu dem Pentacenprecursormolekül. Eine anschließende saure Dehydratisierung führt zu 5,14-Dihydropentacen. Eine Dehydrierung mit Pd/C ergibt schließlich Pentacen.

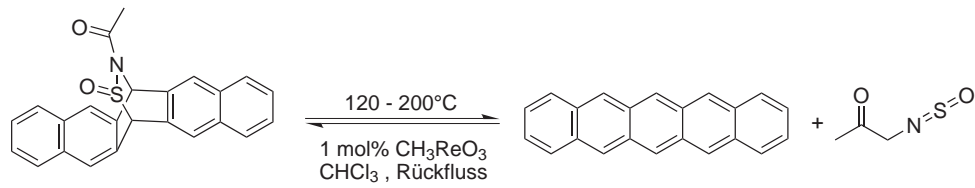
Eine Möglichkeit Pentacen aus Lösung zu verarbeiten, beruht ebenfalls auf einer Diels-Alder Reaktion.<sup>37,38</sup> Hierfür wird Pentacen in einer vorgelagerten Cycloaddition mit einem Dienophil umgesetzt und somit in eine lösliche Form überführt. Abbildung 2.12 zeigt ein Beispiel für eine solche Funktionalisierung von Pentacen. Diese löslichen Precursorpentacene können dann aus Lösung mittels Spin-Coating verarbeitet werden. Die Umwandlung in das finale Pentacen gelingt dann mittels einer thermischen retro-Diels-Alder Reaktion auf dem Bauteil. Die so erhaltenen elektronischen Eigenschaften sind allerdings aufgrund der



**Abbildung 2.10:** Klassische Pentacensynthese mittels Aldolkondensation, gefolgt von einer Clemmensen-artigen Reduktion; Zusätzlich bietet diese Route die Möglichkeit, Substituenten über eine Grignardaddition einzufügen.



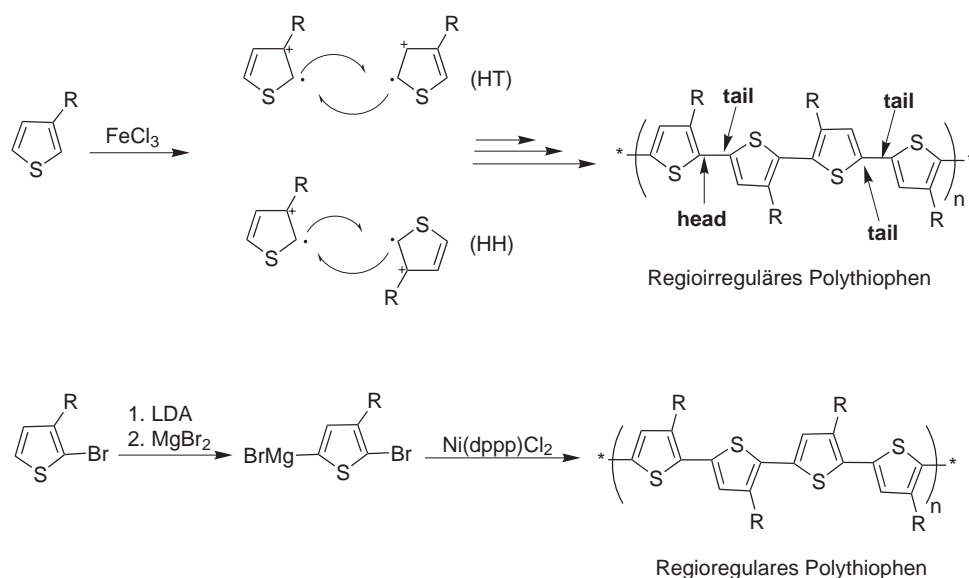
**Abbildung 2.11:** Pentacen- und Tetracen-Synthese mittels einer Diels-Alder-Reaktion von Benzocyclobuten mit einem geeigneten Dienophil.



**Abbildung 2.12:** Die Derivatisierung von Pentacen mittels einer Diels-Alder-Reaktion ermöglicht die Abscheidung von Pentacen-Precursor-Molekülen aus Lösung. Hieran gefolgt ist eine thermische Retro-Diels-Alder-Reaktion, die zu Pentacen führt.<sup>37,38</sup>

geringen Ordnung der Moleküle im Festkörper schlechter als bei konventionellen Verarbeitungsmethoden.

## 2.4.2 Polymere



**Abbildung 2.13:** Polythiophensynthesen; die obere Abbildung zeigt die oxidative Polymerisation von Alkylthiophenen. Hierbei entstehen neben der gewünschten »head to tail« Verknüpfung auch »head to head«- bzw. »tail to tail«-Einheiten. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Route nach McCullough.<sup>39</sup> Hierbei entstehen durch die Verwendung einer Kumada-Kreuzkupplungsreaktion regioreguläre Polythiophene.

Die Synthese von definierten polymeren Halbleitern stellte eine Herausforderung an die Polymerchemie dar. Die Ursache hierfür lag lange unter anderem in der Unlöslichkeit der Polyaromaten, da diese starre Stäbchen sind, die nahezu unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln sind. Erst durch die Anbindung von flexiblen Seitenketten war es möglich, lösliche konjugierte Polymere auf der Basis von Aromaten darzustellen.<sup>40–42</sup> Zu den am besten untersuchten Systemen in O-FETs gehören Polythiophene<sup>43</sup> und Polyfluorene, wobei substituierte Polythiophene<sup>44</sup> die höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweisen, so dass im weiteren Verlauf genauer auf sie eingegangen wird.<sup>39</sup>

Der erste organische Feldeffekt-Transistor basierte auf einer Polythiophenschicht, die elektrochemisch auf einem Transistorsubstrat polymerisiert wurde.<sup>2</sup> Die Ladungsträgerbeweglichkeiten des Transistors waren mit einem Wert von  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  jedoch sehr gering. Zudem konnte man den Transistor nur sehr schlecht »ausschalten«. Die Ursache hierfür lag in der Synthese des Polymers: Bei einer elektrochemischen Polymerisation erhält man ein verzweigtes bzw. vernetztes Polymer, welches einen ungeordneten Film bildet. Bedingt durch die Polymerisationsart ist es auch teilweise oxidiert, so dass von vornherein Ladungsträger in dem Bauelement vorhanden sind und der Transistor sich somit, wie zuvor erwähnt, schlecht »ausschalten« lässt.

Der nächste Schritt bestand in der Synthese von löslichen Polythiophenderivaten. Hierfür wurde 3-Alkylthiophen oxidativ mittels  $\text{FeCl}_3$  polymerisiert (Abbildung 2.13 oben). Das er-

haltene Polymer wies jedoch neben der gewünschten 2,5t' (»head to tail«) auch 2,2t' (»head to head«) und 5,5t' (»tail to tail«) Verknüpfungen auf. Solche strukturell irregulären Polythiophene werden regioirreguläre Polyalkylthiophene genannt. Ihre Festkörperstruktur ist ungeordnet, so dass geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten die Folge sind. Ein Durchbruch gelang MCCOLLOUGH ET AL. mit der Synthese von regioregulärem Polyalkylthiophen (siehe Abbildung 2.13 unten).<sup>39</sup> Hierbei wird zunächst ein 2-Brom-3-alkyl-thiophen mittels *LDA* lithiiert und daraufhin mit  $\text{MgBr}_2$  umgesetzt. Das so entstandene Monomer wird schließlich mit  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  im Sinne einer Kumada-Kupplung polymerisiert. Es besitzt nahezu 100% »head to tail«-Verknüpfungen.<sup>39</sup> Die so erhaltenen Polymere weisen eine sehr hohe Kristallinität und somit hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten auf<sup>44</sup> (dies kann in Analogie zu ataktischen und isotaktischen Polypropylen gesehen werden, wobei das ataktische PP amorph, das isotaktische hoch kristallin ist<sup>45</sup>). Sehr wichtig bei diesen Polythiophen-Polymeren ist weiterhin die Länge der Alkylsubstituenten. Ist die Alkylseitenkette zu lang, dominiert sie die Polymermatrix und verdünnt die halbleitende Komponente, so dass geringere Ladungsträgerbeweglichkeiten resultieren. Ist der löslichkeitsvermittelnde Substituent allerdings zu kurz, ist das Polymere schlecht bis gar nicht löslich.

## 2.5 Die Herstellung von organischen Feldeffekttransistoren

Die Leistungsfähigkeit von Halbleiterbauelementen hängt nicht nur von den verwendeten Materialien, sondern sehr stark auch von ihrer Herstellung ab.<sup>25</sup> Dies gilt im besonderen Maße auch für den Bau von organischen Halbleiterbauelementen wie z.B. Leuchtdioden und Transistoren. Die Performance von O-FETs ist ein Zusammenspiel der Abscheidung des organischen Filmes, der Art der Kontakte, der Isolatorschicht und im hohen Maße der Grenzfläche organischer Halbleiter/ Isolator. Somit ist es wichtig, die einzelnen Faktoren die die Leistungsfähigkeit beeinflussen, möglichst gut zu verstehen und daraufhin die Fertigung des Halbleiterbauelementes zu optimieren. Im Folgenden werden die Grundzüge der Fabrikation eines organischen Feldeffekttransistors und die Einflüsse der einzelnen Komponenten erläutert.

Als Substrat für den Bau eines organischen Feldeffekttransistors verwendet man in der Regel einen hoch n-dotierten Silicium-Wafer, der als Gate-Elektrode genutzt wird. Hierauf befindet sich thermisch gewachsenes Siliciumdioxid, das als Isolator dient. Darauf bringt man mittels photolithographischer Prozesse die Elektroden, zumeist Gold, auf. Auf dieses Transistor-Substrat kann nun der organische Halbleiter abgeschieden werden. Die Abscheidung der organischen Schichten ist von sehr großer Wichtigkeit, da von ihrer Güte die Leistungsfähigkeit des Transistors abhängt. Die organischen Halbleiter lassen sich - wie zuvor in Kapitel 2.4 schon erwähnt - in zwei Substanzklassen einteilen; zum einen in niedermolekulare Verbindungen, zum anderen in polymere Substanzen. So unterschiedlich wie ihre Eigenschaften sind auch ihre Verarbeitungsweisen.



### 2.5.1 Kleine Moleküle/Oligomere

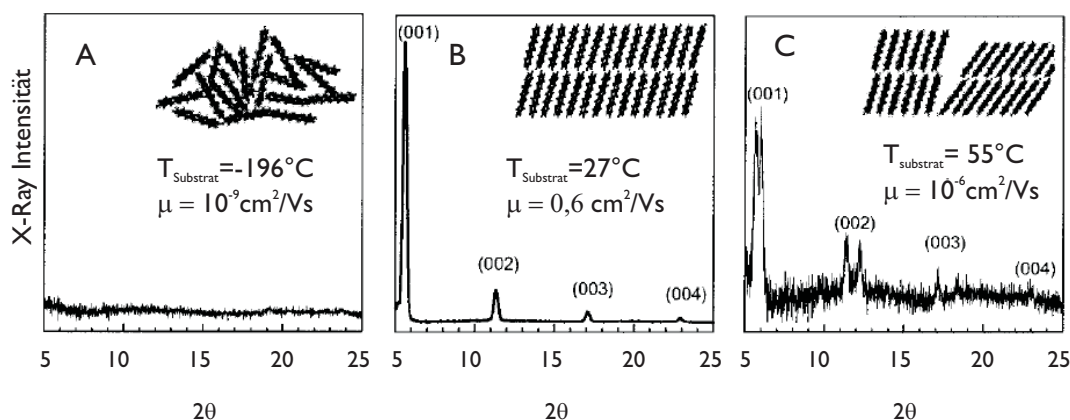
Kleine Moleküle werden zumeist durch thermische Vakuumsublimation (»PVD«, *physical vapor deposition*) auf das Transistorsubstrat aufgedampft. Hierbei werden die Substanzen in Verdampfungsschiffchen aus Wolfram bzw. Molybdän durch resistives Heizen in einem Vakuum von ca.  $1 \times 10^{-6}$  mbar zum Sublimieren gebracht und auf einem kühleren Substrat abgeschieden. Diese Technik ist sehr gut geeignet, um Oligomere und auch Metalle (»Kontakte«) auf das Bauteil aufzubringen. Weitere Vorteile dieser Methode sind die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sowie die einfache Herstellung von Multischichten. Darüberhinaus sind in-situ Dotierungen von Halbleiterschichten durch Co-Verdampfen z.B. eines Oxidationsmittels möglich.

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln besprochen, ist es sehr wichtig, eine möglichst hoch geordnete Struktur der organischen Schicht zu erlangen, um die  $\pi$ -Molekülorbitalüberlappung der Nachbarmoleküle zu maximieren und somit eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit zu gewährleisten. Reale Bauelemente bestehen allerdings aus polykristallinen Schichten, so dass zwischen den einzelnen Kristalliten, auch Körner (»engl. *Grain*«) genannt, Korngrenzen bestehen. Es ist von Vorteil, wenn man große, gut verbundene Körner erhält, da die Korngrenzen einen stark limitierenden Faktor für die Beweglichkeit der Ladungsträger darstellen: Es wird sogar diskutiert, dass für einen Großteil der Ladungsträgerhaftstellen in einem organischen Halbleiterbauelement die Korngrenzen verantwortlich sind. So wurden Beweglichkeitsmessungen an einzelnen Körnern durchgeführt und die energetische Barrierenhöhe für einen Ladungstransfer von einem Korn zu dem nächsten mit ca. 100 meV (für  $V_G \lim_{V \rightarrow 0}$ ) abgeschätzt.<sup>46</sup> Hierdurch wurde die Vermutung, dass die Korngrenzen einen erheblichen Anteil der Ladungsträgerhaftstellen darstellen, bestätigt.

Um hochkristalline Schichten zu erhalten, die möglichst wenige Korngrenzen aufweisen, stehen fünf Parameter zur Verfügung, die im gemeinsamen Zusammenspiel die Qualität des organischen Filmes bestimmen. Dies sind der verwendete organische Halbleiter, die Aufdampfrate desselbigen, die Substrattemperatur, das Elektrodenmaterial und die Isolatorgrenzfläche. Verändert man einen Parameter, hat das einen sehr starken Einfluss auf die anderen Parameter, so dass es beispielsweise auch sehr schwer ist, publizierte Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

Auf den Einfluss der molekularen Struktur der organischen Materialien hinsichtlich der Anwendung in O-FETs wurde schon in Kapitel 2.4 genauer eingegangen, so dass jetzt der Einfluss der Aufdampfrate in Kombination mit der Substrattemperatur auf das Wachstum der organischen Schicht näher beschrieben werden soll.

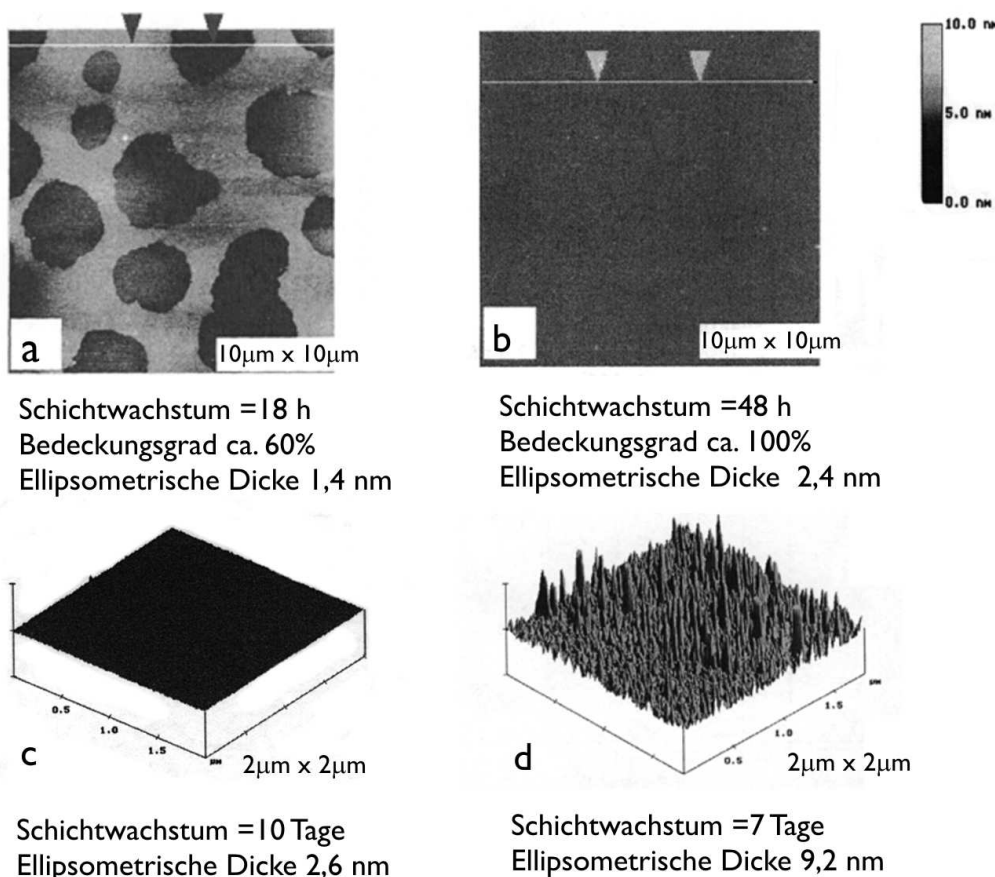
Die Aufdampfrate hat im Zusammenspiel mit der Substrattemperatur einen sehr hohen Einfluss auf die Nukleierungsdichte der Isolatoroberfläche. Besitzt man eine hohe Nukleierungsdichte auf der Oberfläche, so erzeugt man ausgehend von diesen Kristallisationskeimen viele Körner, die infolgedessen auch viele Korngrenzen aufweisen. Die Beweglichkeit der Moleküle auf einem Substrat ist weiterhin sehr stark von der Temperatur desselbigen abhängig. Bei niedrigen Temperaturen können sich die Moleküle aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit weniger ordnen, so dass zum einen die Nukleierungsdichte zunimmt, zum anderen es zu geringer kristallinen Filmen kommt. Ein Extremfall hiervon stellt eine hohe Aufdampfrate bei einer sehr niedrigen Substrattemperatur dar. Hierbei kann man sogar



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung der strukturellen Ordnung in Korrelation mit den Ladungsträgerbeweglichkeiten verschiedener Pentacen-Dünnschicht-Morphologien. Amorphe Filme (siehe Abb. A) resultieren in niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten. Eine Erhöhung der Ordnung (vgl. Abb. B) führt zu einer Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeiten.<sup>47</sup>

komplett amorphe Filme erhalten. Die Folge ist eine niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit von solchen Filmen (siehe Abbildung 2.14). Ist die Substrattemperatur allerdings zu hoch, kann das dazu führen, dass verschiedene kristalline Phasen der organischen Substanz parallel vorliegen. Dies ist z.B. bei Pentacen der Fall.<sup>16,47</sup> In Abbildung 2.14 sind drei Beispiele für eine Korrelation zwischen Ordnungsgrad der Halbleiterschicht und Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  aufgeführt. Abbildung (A) zeigt das Diffraktogramm eines komplett amorphen Filmes: Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist sehr gering. Unter (B) ist eine hoch geordnete Schicht aufgeführt, mit entsprechend hohen Beweglichkeiten. In Abbildung (C) erkennt man das Vorhandensein von zwei parallel vorliegenden Kristallmodifikationen. Die Beweglichkeiten sind wiederum gering. Zusätzlich zu parallel vorliegenden Kristallmodifikationen kann es bei zu hohen Substrattemperaturen zu einer Entnetzung der Isolatoroberfläche und somit zu keinem Schichtwachstum kommen, da die Moleküle eine zu hohe Mobilität auf dem Substrat aufweisen.

Zusätzlich zu der Substrattemperatur und der Aufdampftrate spielt die Beschaffenheit des Isolators und der Isolatoroberfläche eine ausschlaggebende Rolle. Die Oberfläche des Isolators, zumeist  $\text{SiO}_2$ , hat einen sehr großen Einfluss auf die Nukleierungsdichte und somit auch auf das Schichtwachstum des organischen Halbleiters. Zudem weist das  $\text{SiO}_2$  eine große Anzahl an Ladungsträgerfallen an der Oberfläche auf, die auf funktionelle Gruppen und Adsorbate des Oxids zurückzuführen sind.<sup>48</sup> Um diese Probleme zu umgehen, besteht die Möglichkeit, die Oberfläche mittels Silanisierungreagenzien zu funktionalisieren<sup>49</sup> bzw. die Oberfläche mit einem polymeren Film zu passivieren. Hierdurch lässt sich die Oberflächenenergie des Isolators verringern. Aufgrund der geringeren Wechselwirkung der Oberfläche



**Abbildung 2.15:** AFM Aufnahmen von OTS-funktionalisiertem Siliciumdioxid, (a) unvollständiger Film nach 18 h Schichtwachstum, (b) vollständiger Film nach 48 h Schichtwachstum, Bild (c) unter ultratrockenen Bedingungen hergestellte Oberfläche, Bild (d) unter feuchten Bedingungen hergestellte Oberfläche.<sup>50</sup>

mit den Molekülen resultiert ein verbessertes Schichtwachstum. Das Problem hierbei ist allerdings, dass es nicht trivial ist, uniforme und geschlossene Silan-funktionalisierte Oberflächen herzustellen.<sup>50</sup> So weist das bis dato am besten geeignete Silanisierungsreagenz, Octadecyltrichlorosilan (»OTS«), große Probleme bei der Handhabung auf, so dass die Güte der hergestellten Oberflächen stark von der Verarbeitung des entsprechenden Silanes abhängt. Die vollständige Funktionalisierung der Oberfläche benötigt zum einen lange Reaktionszeiten und zum anderen sehr definierte Reaktionsbedingungen, um ein uniformes Schichtwachstum zu garantieren. So kann es bei unsachgemäßer Benutzung zu Schichtdickenunregelmäßigkeiten bis zu mehreren 100% kommen (siehe Abbildung 2.15).

Diese Schichtdickenunregelmäßigkeiten beeinflussen das Nukleierungsverhalten des organischen Halbleiters sehr stark. Jede »Stufe« in dem Höhenprofil der Schicht kann als Keim für eine Nukleierung des organischen Halbleiters wirken.<sup>48</sup> Ein sehr gutes Beispiel für diesen Zusammenhang bieten die Ergebnisse von ZU HERINGDORF ET AL.<sup>51</sup> Durch die Verwendung

einer mit Cyclohexen passivierten, ultraglaten Si(001)-Oberfläche waren die Autoren in der Lage, Halbleiterkristallite herzustellen, die eine Größe von mehreren 100 µm besitzen. In diesem Sinne sind auch die Ergebnisse, die auf der Verwendung von polymeren Isolatoren beruhen, zu interpretieren.<sup>52,53</sup> Diese mittels Spincoating erzeugten Filme weisen eine sehr hohe Uniformität und eine geringe Ladungsträgerfallendichte auf, so dass die ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten für solche Transistoren höher sind als für jene, die auf funktionalisiertem SiO<sub>2</sub> basieren.

Zusammenfassend ergibt sich, dass eine erhöhte Substrattemperatur in Kombination mit einer niedrigen Dampftrate während der Halbleiterabscheidung, zu einer geringeren Nukleierungsdichte und somit zu größeren Körnern führt. Hieraus resultiert eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit. Nichts desto trotz müssen die einzelnen Körner zusätzlich eine gute Konnektivität aufweisen, um diese hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten auch auf größeren Distanzen zu gewährleisten.

## 2.5.2 Polymere

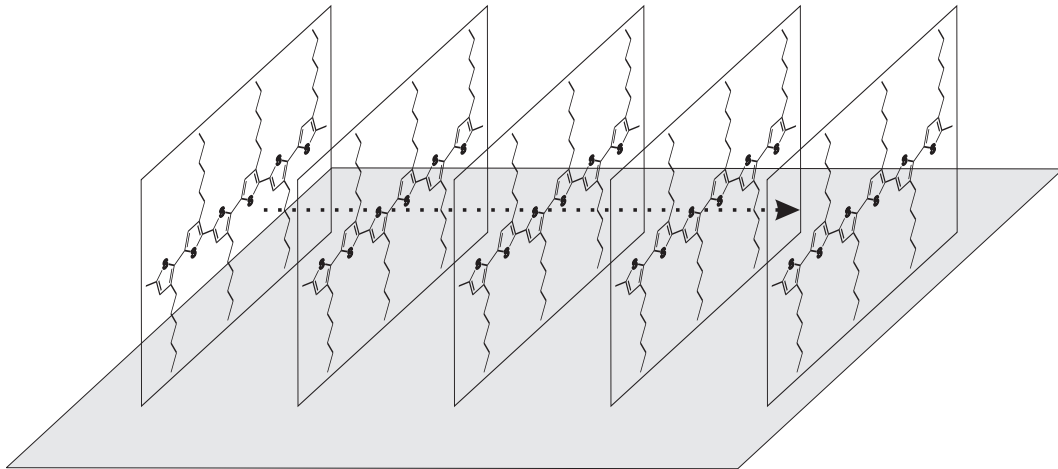
Die Leistungsfähigkeit von polymerbasierten Transistoren hängt, ebenso wie die von niedermolekularen Transistoren, sehr stark von den Verarbeitungsmethoden ab. Die hier vorgestellten Fakten beziehen sich alle, infolge der herausragenden Stellung<sup>43</sup> unter den Polymeren, auf regioregulares Polythiophen als Halbleiterschicht.

Polymere werden ausschließlich aus Lösung verarbeitet. Hierzu gibt es eine Reihe von Methoden: Diese sind vor allem Spin-coating, Drop-casting oder auch Drucken.<sup>54,55</sup> Die Herstellung von Transistoren mittels Spin-coating ergibt sehr homogene Filme. Allerdings trocknet der Film bei dieser Methode sehr schnell, so dass die Moleküle wenig Zeit haben sich zu ordnen. Dadurch ist es nötig, die Filme anschließend thermisch nachzubehandeln, um eine höhere Kristallinität zu erhalten. Im Gegensatz hierzu steht der drop-casting-Prozess. Hierbei erhält man von vornherein eine hohe Kristallinität, die Homogenität des Filmes ist jedoch geringer. Bei beiden Prozessen ist die Wahl des Lösungsmittels sehr entscheidend. Zum Beispiel ergibt die Verwendung von Chloroform Filme mit einer dicht gepackten nanofibrillären Morphologie. Der Gebrauch von Dichlormethan führt zu weniger dicht gepackten Fibrillen.<sup>56,57</sup> Die aus Chloroform hergestellten Filme weisen dadurch eine um zwei Größenordnungen höhere Ladungsträgerbeweglichkeit auf.

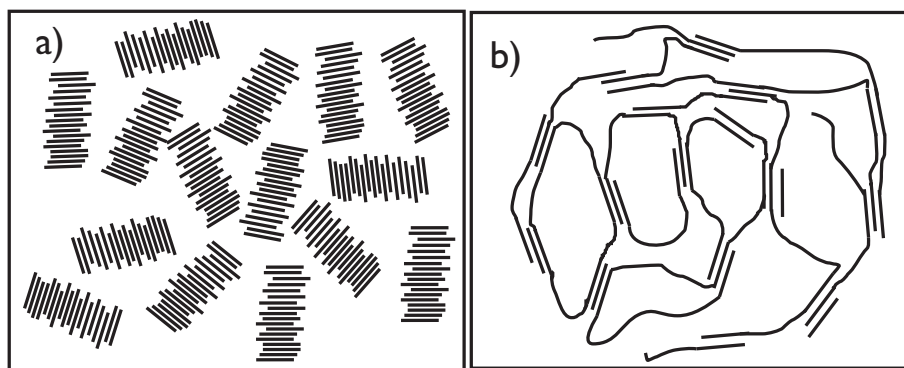
Die Beschaffenheit der Isolatorgrenzfläche spielt auch hier eine große Rolle. Analog den vorangegangenen Erläuterungen zu den niedermolekularen Verbindungen ist es sehr wichtig, die Oberfläche mit Silanisierungsreagenzien zu funktionalisieren. Die Funktionalisierung der Oberfläche führt zu einer senkrechten, lamellaren Anordnung der Polymerketten relativ zu der Substratoberfläche, so dass ein guter Ladungsfluss in Kanalrichtung gewährleistet ist (siehe Abbildung 2.16).

Zusätzlich zu den Präparationsbedingungen spielt bei polymeren Transistoren auch das Molekulargewicht der verwendeten Polymere eine sehr große Rolle.<sup>58–60</sup> Der Grund hierfür liegt vor allem in der oft sehr unterschiedlichen Morphologie, die für die nieder- bzw. hochmolekularen Polymere erhalten wird (siehe Abbildung 2.17).<sup>60</sup>

Niedermolekularen Polymere bilden Filme mit einer höheren Kristallinität als die hochmolekularen Polymere. Sie weisen hochgeordnete Kristallite auf, die allerdings schlechter



**Abbildung 2.16:** Senkrecht zu der Substratoberfläche geordnete Poly-(3-hexylthiophen) Lamellen; der Pfeil symbolisiert die Richtung des Ladungsflusses.<sup>43</sup>



**Abbildung 2.17:** Schematisches Modell für unterschiedliche Morphologien in (a) niedrig- und (b) hochmolekularem Polythiophen. In niedermolekularen Polythiophen bilden sich Kristallite, die sehr schlecht miteinander verbunden sind. Bei hochmolekularen Polythiophen sind die kristallinen Bereiche kleiner, hochmolekulare Polymere überbrücken aber die einzelnen Kristallite, was zu einem insgesamt besseren Ladungsfluss führt.<sup>60</sup>

miteinander verbunden sind. Dadurch bilden sich Ladungsträgerbarrieren zwischen den einzelnen kristallinen Bereichen, was wiederum die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit reduziert. Hochmolekulare Filme weisen dementsgegen kleinere kristalline Domänen auf als ihre niedermolekularen Gegenstücke. Diese kristallinen Bereiche sind allerdings gut durch hochmolekulare Polymere, die eine amorphe Matrix um die Kristallite bilden, miteinander verbunden. Dies verringert die Ladungsträgerbarrieren, so dass hierbei die makroskopische Ladungsträgerbeweglichkeit letztlich einen höheren Wert annimmt.

### 3 Aufgabenstellung

Organische Halbleiter für die Anwendung in O-FETs weisen gegenüber anorganischen Materialien eine Reihe von Vorteilen auf. Diese sind vor allem eine preisgünstige Herstellung, die Möglichkeit einer großflächigen Abscheidung und eine Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen.<sup>20</sup> Letzteres ermöglichte erstmals auch eine Verwendung von flexiblen Kunststoffsubstraten.<sup>55</sup> Durch die oben genannten Vorteile ist die rasante Entwicklung seit der Veröffentlichung von A. TSUMURA, H. KOEZUKA und T. ANDO über den ersten organischen Feldeffekttransistor auf der Basis von Polythiophen<sup>2</sup> im Jahre 1986 zu verstehen.

Die beste niedermolekulare Verbindungsklasse für die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren stellen Oligoacene dar.<sup>61</sup> Sie weisen aufgrund einer hohen Kristallinität sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten bei einem gleichzeitig guten On/Off-Verhältnis auf. Sie besitzen allerdings auch eine Reihe von Nachteilen. So weisen dünne Filme auf der Basis von Pentacen oftmals mehrere parallel vorliegende Kristallmodifikationen auf,<sup>62</sup> was wiederum die Ladungsträgerbeweglichkeiten und somit die Fabrikation von Transistoren nachteilig beeinflusst.<sup>31</sup> Die Ladungsträgerbeweglichkeiten von Tetracen sind im Vergleich zu Pentacen eine Größenordnung schlechter. Tetracen weist darüberhinaus aufgrund eines niedriger liegenden HOMOs einen Kontaktwiderstand zu den üblicherweise verwendeten Elektroden auf. Die schlechteren Ladungsträgerbeweglichkeiten lassen sich unter anderem auf eine niedrigere Kristallinität im Vergleich zu Pentacen zurückführen.<sup>63</sup> Die Ursache für die verringerte Kristallinität ist vermutlich im geringeren Aspekt-Verhältnis von Tetracen zu suchen. Aufgrund dieser Kenntnisse und Vermutungen stellte sich die Frage, ob es möglich ist, die Eigenschaften von Oligoacenen durch gezielte strukturelle Modifikationen nachhaltig zu verbessern und die oben genannten Nachteile auszuräumen. Das erste Ziel war, das Aspekt-Verhältnis der organischen Materialien zu erhöhen und somit die Kristallisation und schließlich die Materialeigenschaften positiv zu beeinflussen. Zusätzlich sollten auch - basierend auf den neu entwickelten Syntheserouten - lösliche Tetracen- bzw. Pentacenderivate dargestellt werden. Auch in diesem Forschungsbereich gibt es bis heute, obwohl es eine sehr interessante Substanzklasse darstellt, sehr wenige publizierte Arbeiten.<sup>35</sup>

Zusätzlich zu den niedermolekularen Halbleitern sind auch halbleitende Polymere eine sehr interessante Substanzklasse. Hierbei gibt es für die Anwendung in O-FETs allerdings nur sehr wenige geeignete Materialien. Wie schon in Kapitel 2.4.2 gezeigt, stellt Polythiophen das bis dato beste und zumeist benutzte Polymer dar. Der Ladungstransport wird hierbei durch die Polymerhauptketten gewährleistet. Der Vorteil dieser Polymere liegt in deren sehr guten filmbildenden Eigenschaften. Allerdings ist die Kristallinität der Polymere, im Vergleich zu den niedermolekularen Verbindungen, sehr gering. Eine thermische Nachbehandlung der Polymere im Festkörper, um die Kristallinität zu erhöhen, ist aufgrund der sehr hohen Schmelzpunkte der konjugierten Polymere schwer möglich. Um eine thermische Nachbehandlung von halbleitenden Polymere zu ermöglichen und somit die Kristalli-

nität der Filme zu erhöhen, bietet es sich an, anstelle der konjugierten Makromoleküle seitenkettenfunktionalisierte Polymere zu verwenden. Hierbei lassen sich, wie bei polymeren Flüssigkristallen gezeigt, die thermischen Eigenschaften sehr gut über das verwendete Polymerrückgrat beeinflussen. Die Anbindung von *guten* niedermolekularen Halbleitern wie z.B. Tetracen an ein Polymer sollte die Vorteile beider Materialklassen vereinen. Der Ladungstransport kann über die Tetraceneinheiten vonstatten gehen, während das Polymerückgrat für gute filmbildende Eigenschaften verantwortlich ist. Aus diesen Überlegungen heraus stellte sich die Frage, ob es möglich ist, Tetracenderivate an Polymere anzubinden und somit eine Alternative zu Polythiophen zu schaffen.

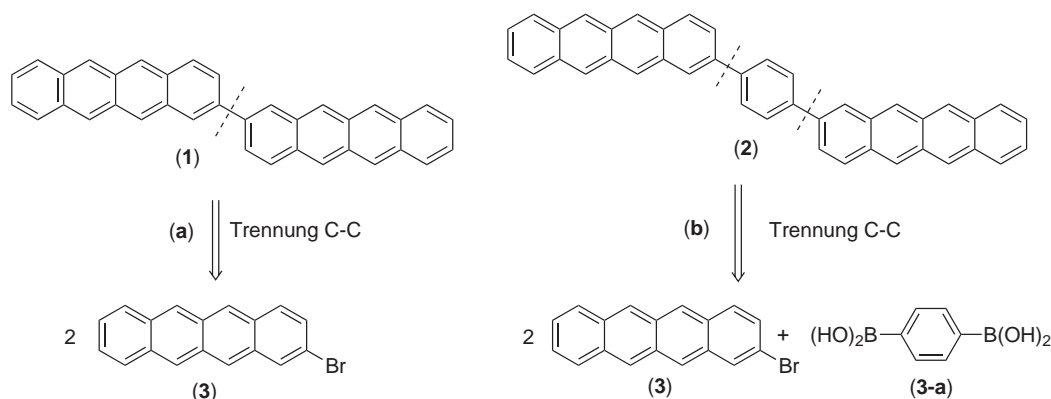
Um die Konstitution und Reinheit aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen zu belegen, sollten diese sowohl mit  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als auch mit Massenspektrometrie untersucht werden. Da die Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus sehr entscheidend für eine effektive Ladungsträgerinjektion von den Elektroden in die halbleitende Schicht ist, sollten darüberhinaus die hergestellten Derivate hinsichtlich ihrer Energielagen mit UPS-Spektroskopie und UV/VIS-Spektroskopie untersucht werden.

Um die zuvor genannten Überlegungen zur Herstellung von neuen organischen Halbleitern zu verifizieren, sollten die erfolgversprechendsten Materialien hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Hierfür sollten zunächst erste organische Feldeffekttransistoren hergestellt und vermessen werden. Ausgehend von diesen ersten Ergebnissen, sollten dann in weiteren Arbeiten die Abscheidungsbedingungen der Substanzen optimiert werden, um somit die Kristallinität und dadurch die Ladungsträgerbeweglichkeiten zu maximieren. Diese Ergebnisse sollten dann mit Strukturparametern verglichen werden, die mittels Röntgenbeugungsmessungen und AFM-Aufnahmen ermittelt werden.

### 3.1 Retrosynthetische Reaktionsplanung

Für die Erfüllung der zuvor aufgeführten Aufgabenstellung musste zunächst retrosynthetisch ein Ansatz zur Darstellung der angestrebten Verbindungen entwickelt werden. Ein großer Nachteil von Tetracen gemäß der Arbeitshypothese der vorliegenden Untersuchung ist, wie zuvor schon erwähnt, das geringere Aspekt-Verhältnis im Vergleich zu Pentacen. Um dieses zu erhöhen ist es das Naheliegende, die Moleküllängsachse von Tetracen zu verlängern. Eine Möglichkeit hierfür wäre die Anbindung von Alkyl-Substituenten in axialer Position. Der Nachteil hiervon wäre allerdings eine »Verdünnung« der halbleitenden Komponente durch die »isolierenden« Alkylketten. Zudem ist eine Verminderung der Kontaktwiderstände von Tetracen aufgrund der relativ schwachen induktiven Effekte der Alkylketten sehr fragwürdig. Eine erfolgversprechendere Strategie zur Vergrößerung des Aspekt-Verhältnisses wurde bei Oligothiophenen angewandt.<sup>26</sup> Durch eine Erhöhung der Zahl der Wiederholungseinheiten konnte das Aspekt-Verhältnis der Oligothiophene drastisch erhöht werden. Die Folge war eine höhere Kristallinität der Substanzen im Festkörper, so dass höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten resultierten. Zusätzlich ergab diese Strategie einen erfreulichen Nebeneffekt: Durch die Vergrößerung des aromatischen Systems und der damit zunehmenden Konjugationslänge wurden die HOMO-Lagen der Oligomere energetisch angehoben. Eine bessere energetische Anpassung der Oligothiophene an die Austrittsarbeiten

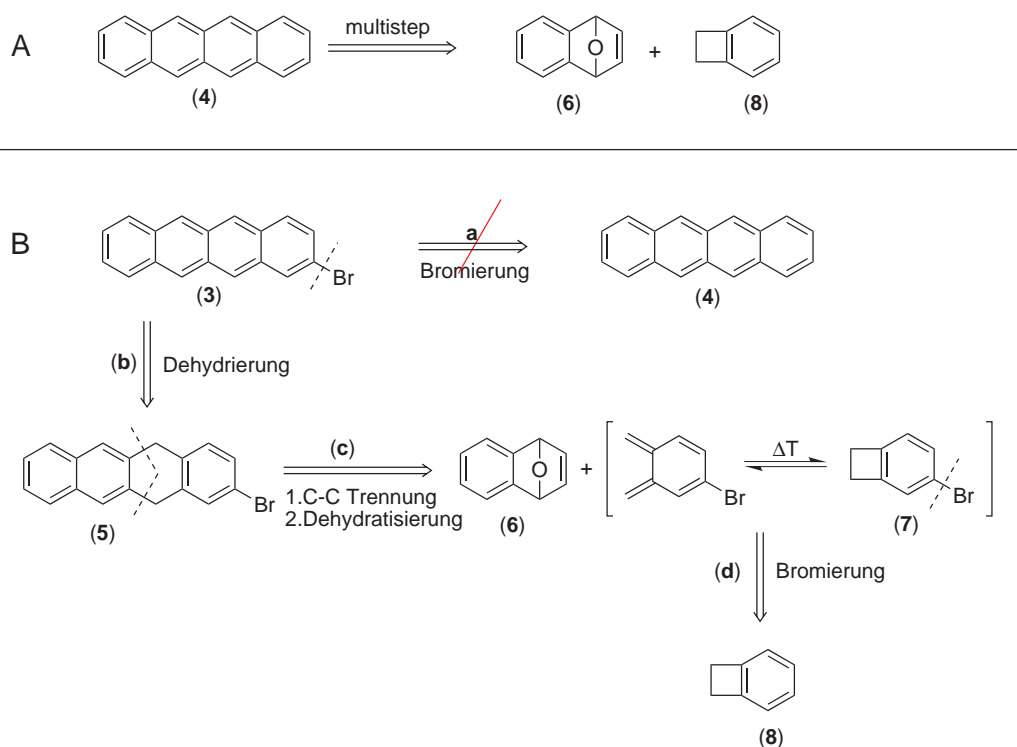




**Abbildung 3.1:** Retrosynthetischer Ansatz zur Vergrößerung des Aspektverhältnisses von neuartigen Tetracenderivaten.

der verwendeten Elektroden war die Folge. Inspiriert durch diese Tatsache, dass schon relativ geringe strukturelle Modifikationen bestimmter Moleküle einen solch hohen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben, sollte diese Strategie erstmals auf Oligoacene angewandt werden. Eine Nebenbedingung bei der Synthese von neuen Oligoacen-Derivaten für die Anwendung in O-FETs war allerdings der völlige Verzicht auf chemisch labile Gruppen in den neuen Zielverbindungen. Diese könnten aufgrund von z.B. Redox-Reaktionen zu irreversiblen Degradationen während des elektrischen Betriebs der Bauteile führen. Diese Grundvoraussetzungen beachtend, ergaben sich schließlich folgende strukturelle Möglichkeiten für neue Tetracenderivate:

Eine Möglichkeit das Aspekt-Verhältnis der neuen Verbindungen gegenüber Tetracen zu erhöhen ist in Abbildung 3.1 links dargestellt. Die Darstellung eines dimeren Tetracenderivates 1 würde zum einen das Aspekt-Verhältnis nahezu verdoppeln und zum anderen – je nach Torsionswinkel – die effektive Konjugationslänge vergrößern. Die Verlängerung des konjugierten  $\pi$ -Systems führt indes zu einer Erhöhung der HOMO-Energien. Somit könnte es so auch gelingen, die von Tetracen bekannten Injektionsbarrieren an den Elektroden zu vermindern. Ein möglicher retrosynthetischer Ansatz zur Darstellung dieser Verbindung 1 ist eine oxidative Homo-Kupplung von 2-Bromtetracen (3) (die retrosynthetischen Schritte werden durch offene Pfeile ( $\Rightarrow$ ) gekennzeichnet). Eine weitere Möglichkeit das Aspekt-Verhältnis zu erhöhen stellen Di-tetracenyl-arylen-materialien 2 dar. Dies ist in Abbildung 3.1 rechts aufgeführt. Durch eine Übergangsmetall-vermittelte Kreuzkupplung von 2-Bromtetracen (3) mit Benzoldiboronsäuren 3-a sollte die Verbindungsklasse 2 zugänglich sein. Auch diese Strukturen würden eine drastisch verlängerte Molekülachse, d.h. ein stark erhöhtes Aspekt-Verhältnis im Vergleich zu Tetracen, aufweisen. Zudem bietet diese Variante den Vorteil, dass verschiedenste mono- und bifunktionelle Bausteine, wie z.B. auch Bis-stannylthiophene, anstelle der hier aufgeführten Benzoldiboronsäure in die neuen Verbindungen eingebaut werden können. Auch der Einbau von löslichkeitsvermittelnden Seitenketten in die aromatischen Verbindungsbausteine 3-a sollte mittels dieser Strategie möglich sein. Hierdurch ergibt sich eine ungeheure strukturelle Variabilität in der Herstellung von neuen organischen Halbleitern, so dass man bei dieser Synthesestrategie von ei-

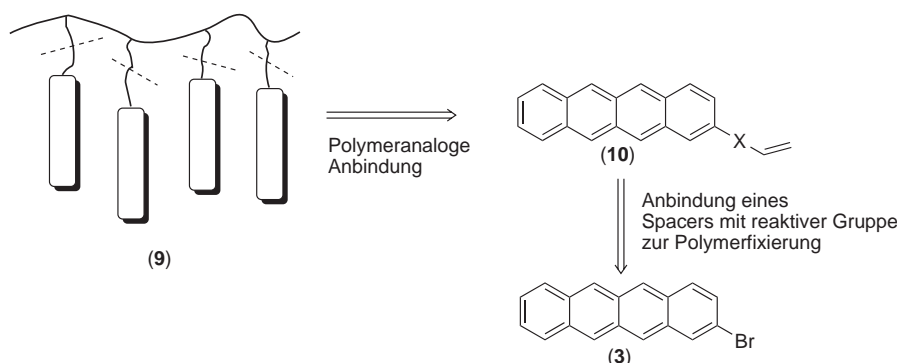


**Abbildung 3.2:** Retrosynthetische Planung für die Darstellung von 2-Bromtetracen.

nem Baukastensystem für die Darstellung von organischen Halbleitern reden kann.

Die Schlüsselverbindung für all diese neuen Verbindungen stellt 2-Bromtetracen dar. Derivatisierungen höherer Acene sind bis dato sehr wenig bekannt.<sup>64</sup> Die direkte Bromierung von Tetracen, wie in Abbildung 3.2 B dargestellt, ist beispielsweise nicht möglich. Dies zeigten Arbeiten der Gruppe um »BAO« von der Universität Stanford.<sup>64</sup> Sie erhielten bei ihren Versuchen Gemische aus verschiedenen mono- und di-substituierten Derivaten in mäßigen Ausbeuten. Da die direkte Synthese von 3 aus Tetracen nicht möglich ist, musste hierfür im Rahmen dieser Arbeit eine hinreichend selektive und leistungsfähige Syntheseroute ausgearbeitet werden. Ein vielversprechender retrosynthetischer Ansatz um ein solches Derivat zu erhalten, könnte auf Arbeiten von H. HART beruhen.<sup>36</sup> Er entwickelte, basierend auf Diels-Alder Reaktionen, eine Route für die Darstellung von unsubstituierten Oligoacenen (siehe Kapitel 2.4.1). Hierbei wird, wie in Abbildung 3.2 A gezeigt, in einer thermischen Cycloaddition Benzocyclobuten als Dien-Komponente mit einem En-Oxid umgesetzt, so dass man ein Tetracen- oder auch ein Pentacengrundgerüst erhält. Durch die Verwendung von substituierten Edukten, in diesem Falle 4-Brombenzocyclobuten (7), sollte es möglich sein, funktionalisierte Tetracen-Derivate aufzubauen.

Der Ausgangspunkt der Synthesestrategie in Abbildung 3.2 B ist Benzocyclobuten (8). Durch eine Bromierung von 8 ist 4-Brombenzocyclobuten (7) zugänglich.<sup>65</sup> Der nächste Schritt, eine pericyclische Cycloaddition (siehe Syntheseschritt c) von 4-Brombenzocyclobuten (7) mit 6 erlaubt die gleichzeitige Knüpfung zweier neuer C-C Bindungen, so dass nach einer sauren Dehydratisierung Verbindung 5 erhalten wird. Den letzten Schritt in die-



**Abbildung 3.3:** Synthesestrategie zum Aufbau von polymergebundenen Tetracenen. Das gewählte Polymerrückgrat stellt ein Polysiloxan dar.

ser Syntheseplanung stellt die Dehydrierung von 5 dar, wodurch das gewünschte Produkt 3 zugänglich wird.

Diese Route sollte es ermöglichen, in 2-Position Brom-substituierte Tetracenderivate in ausreichenden Mengen herzustellen.

Eine weitere Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit stellte die Herstellung von polymergebundenen Tetracenen dar. Auch hierfür musste ein Synthesekonzept überlegt werden, das die Anbindung von Tetracenen an die gewünschten Polymere erlaubt. Wiederum ist der Verzicht auf jedwede funktionelle Gruppe im resultierenden Material eine essentielle Grundvoraussetzung für die Anwendung in elektronischen Bauelementen. Um das Kristallisationsverhalten der angebundenen Tetracene möglichst wenig zu beeinflussen, muss das Polymer darüberhinaus ein sehr flexibles Rückgrat, das heißt einen niedrigen  $T_G$ , aufweisen. Hierdurch ist die Auswahl an geeigneten Polymeren für das Grundgerüst und von polymeranalogen Umsetzungen zur Einführung der Oligoacene stark eingeschränkt. Unter diesen Voraussetzungen stellen Polysiloxane die nach heutigem Kenntnisstand mit am besten geeignete Polymerklasse dar. Sie bieten die Möglichkeit, polymeranaloge Umsetzungen mittels Hydrosilierungen vorzunehmen, wobei keinerlei funktionelle Gruppen in das Polymer eingefügt werden. Die Einführung der Gruppen geschieht durch eine Platin-katalysierte Addition einer Vinylgruppe an eine Si-H-Funktionalität des Polymeren unter Ausbildung von Si-C und C-C Einfachbindungen. In Abbildung 3.3 ist die erdachte Route für die Herstellung der Polymeren aufgeführt. Der Ausgangspunkt der Planung ist, wie zuvor bei den niedermolekularen Verbindungen, 2-Bromtetracen (3). Um dies via Hydrosilierung an Polymere anzubinden, muss zunächst eine terminale Vinylgruppe an eine aliphatische Seitenkette des Tetracens angebracht werden. Diese Verbindung wird daraufhin mittels einer Hydrosilierung an das partiell mit Si-H-Gruppen versehene Polydimethylsiloxan-Polymer angebracht, so dass man das gewünschte Polymer 9 erhält. Ausgehend von diesem Synthesekonzepten werden im folgenden die durchgeführten Synthesen beschrieben.

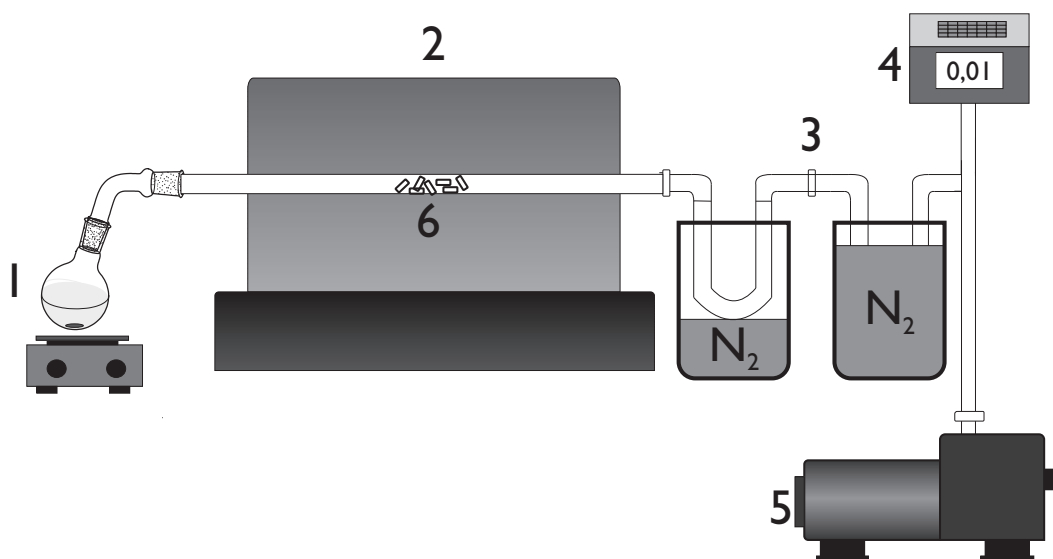
# 4 Synthese von Bis(tetracenyl)-Verbindungen für die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren

## 4.1 Synthese von Benzocyclobuten (»BCB«)

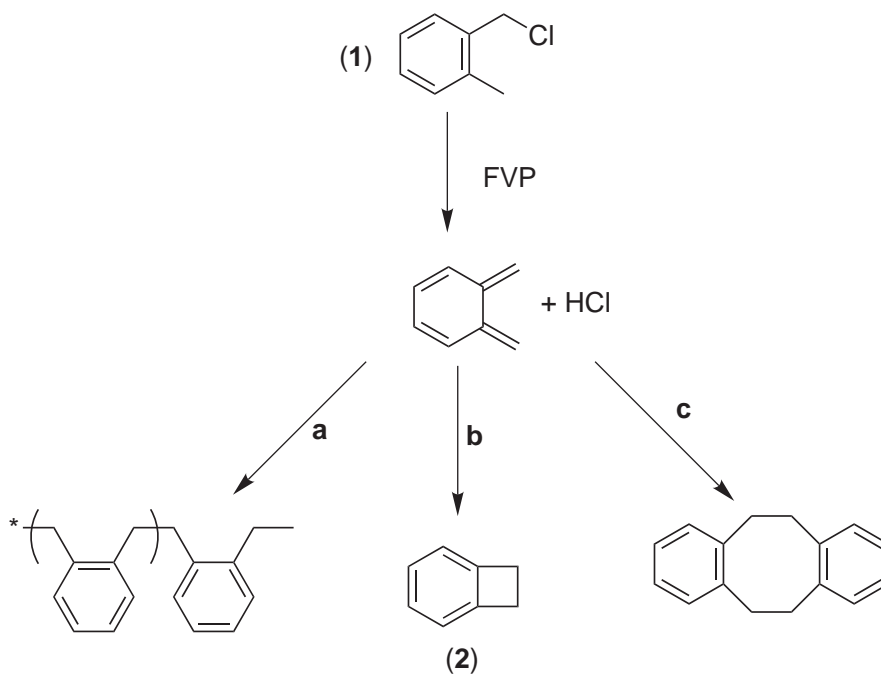
Das Startmolekül der gewählten Synthesestrategie gemäß Abbildung 3.2 stellt Benzocyclobuten dar. Eine geeignete Synthese, die es ermöglicht, auch größere Mengen an Benzocyclobuten (2) darzustellen, beruht auf einer Flashvakuumpyrolyse (»FVP«) von  $\alpha$ -Chlor-o-xylol (1) nach MOORE ET AL (vgl. Abb. 4.2).<sup>66</sup> Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Aufbau einer FVP-Apparatur. Ein solcher Aufbau besteht aus einem Kolben, gefüllt mit dem Edukt, einem Quarzrohr, das durch einen Rohrofen geführt wird, zwei Kühlfallen zum Kondensieren der Produkte und einer Hochvakuumpumpe samt Vakuummessgerät. Durch Anlegen eines Vakuums wird das Edukt zum Verdampfen gebracht und mittels des Druckgradienten durch die Pyrolyseapparatur geleitet, wo die eigentliche Reaktion erfolgt. In den darauf folgenden Kühlfallen kondensieren sowohl das Produkt als auch das verbliebene Edukt und die Nebenprodukte, die anschließend z.B. destillativ voneinander getrennt werden können. In diesem Falle wurde  $\alpha$ -Chlor-o-xylol (1) bei einem Vakuum von  $1 \times 10^{-1}$  bis  $1 \times 10^{-2}$  mbar und einer Ofentemperatur von 795 °C durch den Rohrofen geleitet (vgl. 4.2).

Das Verhältnis zwischen Edukt und den verschiedenen Produkten in so erhaltenen Gemischen erwies sich als stark abhängig von den Reaktionsbedingungen, wie z.B. Pyrolysetemperatur, Verweilzeit und Konzentration des Reaktanden in der Pyrolysezone. Abbildung 4.2 zeigt die möglichen Reaktionen, die bei der Pyrolyse von  $\alpha$ -Chlor-o-xylol auftreten können. Als Nebenprodukte bei der FVP von  $\alpha$ -Chlor-o-xylol (1) entstehen neben HCl als Abspaltungsprodukt der Reaktion auch dimere bzw. polymere Benzocyclobutenderivate.<sup>67</sup> Erste Reaktionen ergaben das gewünschte Produkt 2 daher auch nur in 25% Ausbeute.

Ein sehr wichtiger Aspekt bei einer Flashvakuumpyrolyse ist die Verweilzeit des Eduktes im Pyrolyseofen, da diese einen direkten Einfluss auf den Umsetzungsgrad hat. Um die Verweilzeit zu verlängern und somit den Anteil an Edukt zu verringern, kann man Füllmaterial in das Reaktionsrohr einbringen. Hierbei zeigte sich, dass Raschigringe am besten zu diesem Zweck geeignet waren, da man mit ihnen die Füllhöhe im Pyrolyserohr gut einstellen konnte. Die Verwendung von Quarzglaswolle als Füllstoff führte hingegen zu einer Zunahme der Nebenprodukte, so z.B. von Polymeren und Ruß. Dies ist in diesem Fall auf eine zu hohe Packungsdichte an Füllstoff im Reaktionsraum zurückzuführen. Ebenso erwies sich ein



**Abbildung 4.1:** Pyrolyseapparatur für die Darstellung von Benzocyclobuten. Hierbei sind: Eduktkolben (1), Rohrofen (2), Kühlfallen (3), Vakuummeßgerät (4), Vakuumpumpe (5), Quarzrohr mit Raschig-Ringen (6).



**Abbildung 4.2:** Reaktionsschema für die Synthese von BCB. a) und c) zeigen mögliche Nebenreaktionen.

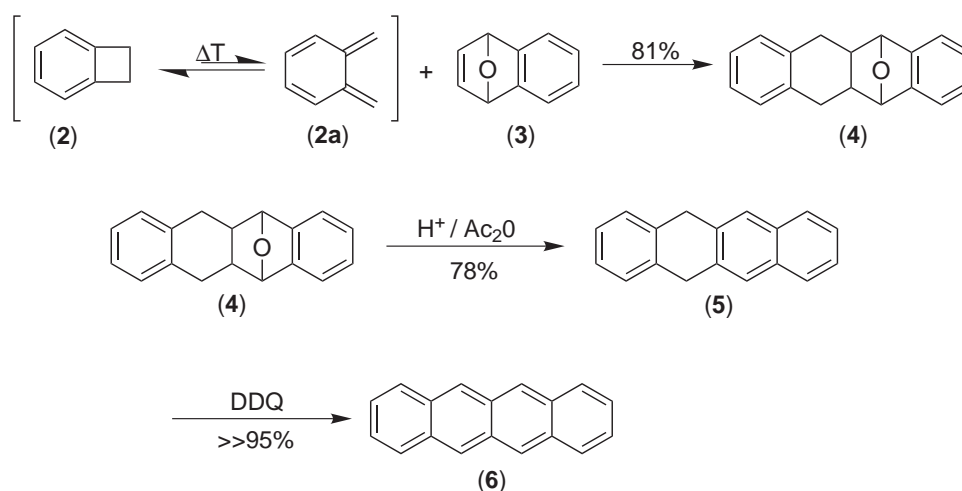
Erwärmen des Eduktes, um dessen Verdampfungsgeschwindigkeit zu erhöhen, als ungeeignet. Eine Erwärmung des Eduktes 1 führt zu einer Konzentrationserhöhung des Reaktanten in der Gasphase, so dass die Wahrscheinlichkeit von Di- und Oligomerisations-Prozessen und somit von Nebenreaktionen ansteigt. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt bei der optimalen Gestaltung der Reaktionsführung ist die Füllhöhe des flüssigen Stickstoffes in den Kühlfallen. So wurde sukzessive die Füllhöhe der ersten Kühlfalle verringert, um ein selektives Abtrennen der organischen Produkte von dem Chlorwasserstoffgas zu ermöglichen. Der Grund für die Bedeutung dieser Maßnahme ist eine durch HCl katalysierte retro-Friedel-Crafts-Reaktion, die zu einer Ringöffnung von Benzocyclobuten führt. Sehr gute Ergebnisse wurden erreicht, wenn die erste Kühlfalle gerade nicht mehr in den flüssigen Stickstoff eintauchte. Hierdurch wurde die Ausbeute an 2 beträchtlich gesteigert. Letztlich konnte durch Berücksichtigung aller Parameter die Ausbeute von ca. 25% auf über 80% gesteigert werden. Zudem war dann schon die Reinheit des Pyrolyserohproduktes Benzocyclobuten (2) ausreichend für weitere Umsetzungen, so dass von komplizierten Reinigungsverfahren abgesehen werden konnte.

## 4.2 Synthese von Tetracen

Um erste Erfahrungen mit der Umsetzung von Benzocyclobutenen (2) mit Dienophilen zu erlangen, wurde zunächst entsprechend der Literatur<sup>36</sup> der Tetracen-Basiskörper als Modellverbindung dargestellt (siehe Abbildung 4.3). Zusätzlich wurde Tetracen für vergleichende Studien hinsichtlich der elektronischen Materialeigenschaften benötigt.

In der ersten Stufe der in Abbildung 4.3 gezeigten Reaktionssequenz wurde *BCB* (2) mit 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (3), gelöst in abs. Toluol, in einem Bombenrohr bei 210 °C im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt. Das *BCB* (2) steht bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht mit dem hochreaktiven Isomer *o*-Xylylen (2a), das dann aus diesem Gleichgewicht heraus mit der En-Komponente 3 reagiert.<sup>68</sup> Bei der Reaktionsführung musste darauf geachtet werden, dass kein direkter Kontakt der Reaktionslösung mit der Metalloberfläche des Bombenrohres gegeben war, da ansonsten eine nicht genauer identifizierbare Nebenreaktion, die in einem Abbau der En-Komponente endete, stattfand. Daher wurde das Reaktionsgemisch in ein einseitig abgeschlossenes Glasrohr gefüllt, das lose mit einem Teflondeckel bedeckt wurde. Um das Verdampfen des Lösungsmittels und des Reaktanten *BCB* (2) zu vermindern, wurde zusätzlich das Bombenrohr unter einen Überdruck von ca. 5 bis 6 bar gesetzt und anschließend für 16 Stunden auf 210 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung fiel das Produkt 4 als weißer Niederschlag aus und wurde aus Toluol umkristallisiert. Die Ausbeute von 4 hierbei betrug 81%.

Der erhaltene Feststoff wurde daraufhin säurekatalysiert in Essigsäureanhydrid in der Siedehitze dehydratisiert, so dass man 6,11-Dihydrotetracen (5) als gelben, kristallinen Niederschlag in 78% Ausbeute erhielt.<sup>36</sup> Die folgende oxidative Dehydrierung mit Hilfe von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (»DDQ«) zu Tetracen (6) verlief in sehr guten Ausbeuten (>95%).<sup>69</sup> Hierbei ist auf absoluten Sauerstoffausschluss zu achten, da ansonsten als Nebenprodukt 5,12-Tetrachinon gebildet wird. Das gewünschte Produkt wurde durch Umkristallisation aus Toluol als orangefarbener, kristalliner Feststoff erhalten. Die Reinheit der



**Abbildung 4.3:** Reaktionsschema für die Synthese von Tetracen.

erhaltenen Substanzen wurde anhand verschiedener spektroskopischer Methoden, wie z.B. Hochtemperatur-NMR, UV-VIS und EI-Massen-Spektrometrie verifiziert.

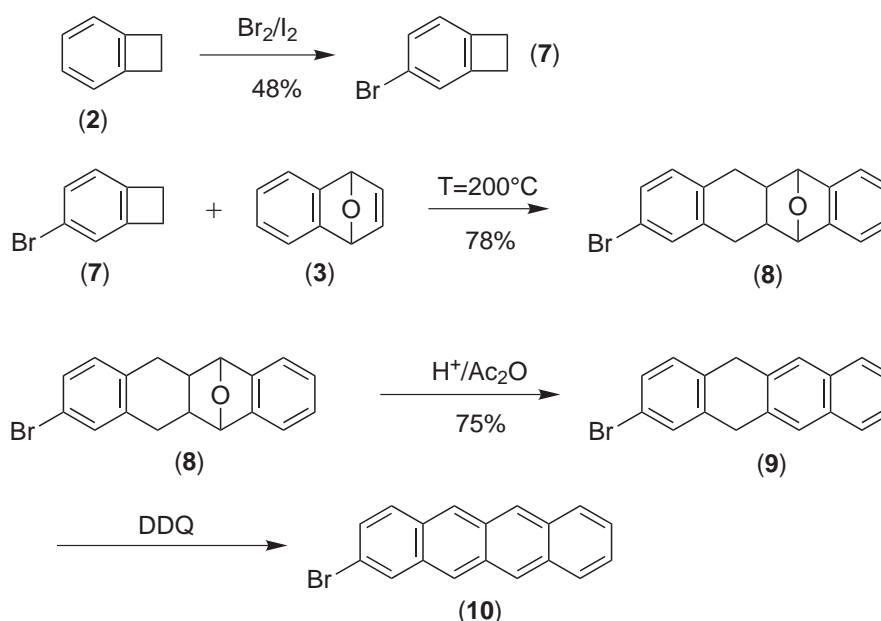
### 4.3 Synthese von 2-Bromtetracen

Ausgehend von der Syntheseplanung in Kapitel 3.1 wurde nun versucht, analog auch ein erstes funktionalisiertes Tetracen zu synthetisieren. Die einzuführende reaktive Gruppe sollte dabei die Anbindung von weiteren Bausteinen ermöglichen. Als funktionelle Gruppe hierfür fiel die Wahl, wie zuvor bereits erwähnt, primär auf Bromsubstituenten in 2-Position von Tetracen.

In einem ersten Schritt wurde zunächst BCB 2 entsprechend Abbildung 4.4 mittels einer elektrophilen Substitution in 4-Brom-benzocyclobuten (7) überführt.<sup>65</sup> Die Regioselektivität dieser Bromierung ist ausgesprochen hoch. Hierzu wurde BCB mit elementaren Iod als Lewisäure in Eisessig unter Lichtausschluss gelöst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit einem eq. Brom versetzt. Auf eine »echte« Lewisäure wie z.B.  $FeBr_3$  musste verzichtet werden, da ansonsten eine Ringöffnung des gespannten Cyclobutenringes auftreten kann.

Die Reinigung von 4-Brombenzocyclobuten (7) gestaltete sich als recht aufwendig, da sich zusätzlich zu dem gewünschten Produkt ein Reihe von Nebenprodukten bildete. Dabei handelte es sich z.B. um 2-Phenylethylbromid. Zusätzlich zu einer säulenchromatographischen Reinigung mit Hexan als Eluenten musste daher eine Vakuumdestillation durchgeführt werden, um 4-Brombenzocyclobuten (7) in hoher Reinheit zu erhalten. Bei der Destillation wurden ca. 20% Edukt 2 zurückgewonnen, die wiederverwendet werden konnten.

Analog zu der Synthese von unsubstituiertem Tetracen wurde nun, gemäß Reaktionsschema 4.4, mit *Br*-BCB 7 und 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (3) eine Diels-Alder Reaktion in Toluol durchgeführt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung fiel auch hier das Produkt 8 aus. Auffallend im Vergleich zu der Synthese des unsubstituierten Derivates war aller-

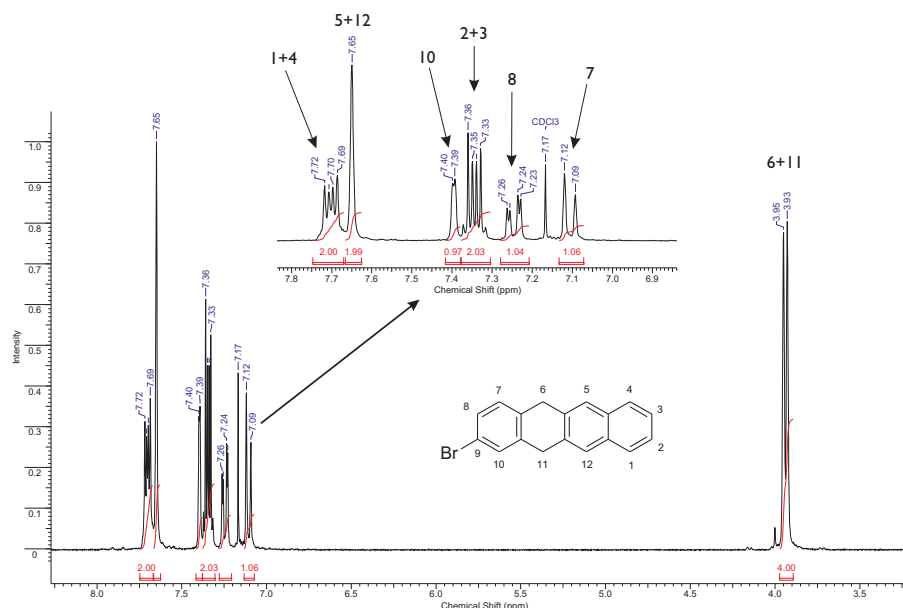


**Abbildung 4.4:** Darstellung von 2-Bromtetracen.

dings die starke Zunahme der Löslichkeit von 9-Brom-5,14-epoxy-5,6,7,7',12,12',13,14-hexahydrotetracen (8). Um eine befriedigende Ausbeute zu erlangen, mußte die Reaktionslösung mehrfach eingengt und jeweils mit Impfkristallen versehen werden. Hierdurch wurden letztlich 78% Ausbeute erhalten. Im Anschluss wurde eine Dehydratisierung mit konz. HCl in Essigsäureanhydrid vorgenommen, aus der 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) hervorging. Die Löslichkeit war wiederum im Vergleich zu der von 6,11-Dihydro-tetracen (5) stark erhöht, so dass die Mutterlauge mehrfach eingengt werden musste, um die Gesamtausbeute auf 75% zu erhöhen. Da dieser Baustein 9 ein sehr wichtiges Zwischenprodukt für die Darstellung von neuen Oliogocen-Derivaten ist, wurde das so erhaltene Produkt sehr genau mit 1- und 2-dimensionaler NMR-Spektroskopie untersucht.

Abbildung 4.5 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9), aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ . Zur besseren Übersicht ist zusätzlich der Aromatenbereich vergrößert dargestellt. Das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von ca. 3,9 ppm ist den Protonen in den Position 6 und 11 zuzuordnen. Die Absorption bei ca. 7,1 ppm entspricht dem Wasserstoffatom in Position 7. Das folgende Dublett von einem Dublett mit einer Verschiebung von 7,25 ppm ist dem  $\text{H}^8$  zugehörig. Die Protonen 2 und 3 können dem Multiplett bei 7,34 ppm zugeordnet werden. Das nächste in Richtung Tieffeld verschobene Signal bei einer chemischen Verschiebung von ca. 7,4 ppm gehört zu dem Proton an der Position 10 des Ringsystems. Die Signale für die Wasserstoffe 5 und 12 ergeben, wie erwartet, aufgrund der fehlenden Kopplungspartner ein Singulett bei einer Verschiebung von 7,65 ppm. Das noch verbleibende Multiplett bei  $\delta = 7,9$  ppm entspricht, was auch mit dem Kopplungsmuster übereinstimmt, den Wasserstoffatomen in den Positionen 1 und 4. Zusätzlich zu den NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegte auch die Charakterisierung mit Hilfe der EI-Massenspektrometrie das Vorhandensein und die Reinheit der gewünschten Substanz.



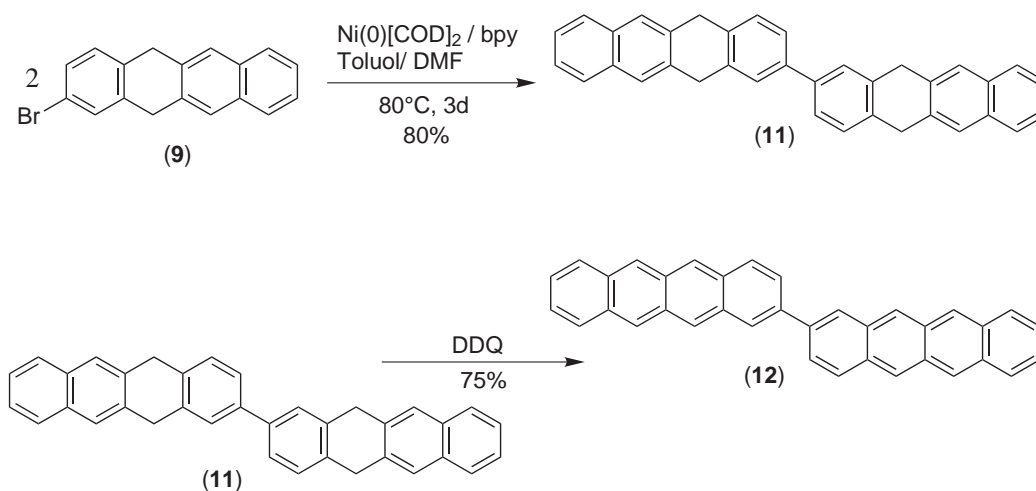


**Abbildung 4.5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (**9**) inklusive einer Zuordnung der Signale. Der Aromatenbereich ist der Übersicht halber vergrößert dargestellt.

Abschließend wurde 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen (**9**) mit Hilfe von *DDQ* oxidativ in Toluol dehydriert, um 2-Bromtetracen zu erhalten. Dies ergab 2-Bromtetracen (**10**) als einen orangefarbenen Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute. Allerdings war die Löslichkeit von **10** nicht hinreichend hoch genug, um NMR-spektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Dadurch erfolgte die Charakterisierung nur mittels EI-Massenspektrometrie. Diese zeigte die korrekten Massenpeaks sowie die hohe Reinheit des gewünschten Produktes. Da die Löslichkeit von **10** in organischen Lösungsmitteln generell gering ist, wurden die weiteren Umsetzungen nicht mit Bromtetracen (**10**), sondern mit 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen (**9**) durchgeführt.

## 4.4 Synthese von Di-tetracen

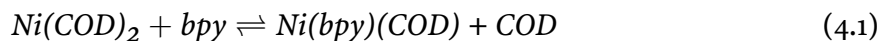
Ausgehend von 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (**9**) wurden nun die in Kapitel 3.1 besprochenen Umsetzungen zu einem dimeren Tetracenderivat vorgenommen. Abbildung 4.6 zeigt das Syntheschema für die folgenden Reaktionen. Der synthetisch einfachste Schritt für eine Derivatisierung ist eine Übergangsmetall-vermittelte Homo-Kupplung des Bromaromaten, wobei man ein Dihydrotetracen-Dimer **11** erhält. Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass man auf Derivatisierungen der Halogenkomponente, das heißt eine Überführung in z.B. Boronsäuren oder auch Stannane, verzichten kann. Ein Nachteil dabei ist allerdings die benötigte Menge des Kupplungsreagenzes, da es equimolar eingesetzt werden muss. Eine sehr gut geeignete Reaktion für eine solche Homo-Kupplung ist die Yamamoto-Reaktion.<sup>70</sup> Sie sollte daher auch hier verwendet werden. Sie beruht ursprünglich auf Arbeiten von SEMMELHACK ET AL.<sup>71</sup>. Diese waren in der Lage, Arylhalogenide unter Verwendung von Bis-



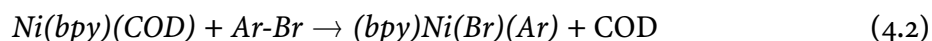
**Abbildung 4.6:** Synthese von Ditetracen. Der erste Schritt besteht aus einer Yamamoto Kupplung, die zweite Reaktion ist eine oxidative Dehydrierung mittels DDQ.

(1,5-cyclooctadien)nickel(o) ( $\text{Ni(COD)}_2$ ) unter relativ milden Bedingungen zu dimerisieren. YAMAMOTO ET AL. optimierten später die Reaktion durch die Verwendung von 2,2-Bipyridin (*bpy*) als Hilfsligand.<sup>70</sup> Im folgenden wird kurz der postulierte Mechanismus erläutert, der ebenfalls auf Studien von SEMMELHACK ET AL. und YAMAMOTO ET AL. beruht.<sup>72,73</sup>

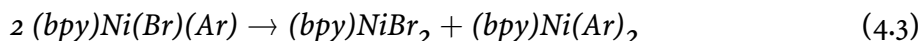
In einem ersten Schritt bildet sich aus  $\text{Ni(COD)}_2$  durch einen Ligandenaustausch (*COD* vs. *bpy*) ein gemischter (*COD/bpy*) Nickel-Komplex (Gleichung 4.1). Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des neu gebildeten Komplexes ( $K \sim 400$  bei  $26^\circ\text{C}$ ).<sup>74</sup>



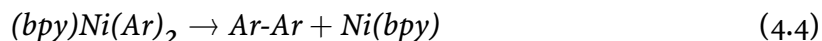
Der hierbei gebildete Komplex ist wesentlich reaktiver gegenüber oxidativen Additionen als der ursprünglich von SEMMELHACK ET AL. verwendete  $\text{Ni(COD)}_2$ -Komplex. Daraufhin folgt eine oxidative Addition des Arylbromides *Ar-Br* an den Nickel-Komplex, was zu  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Br})(\text{Ar})$  führt (siehe Gleichung 4.2).



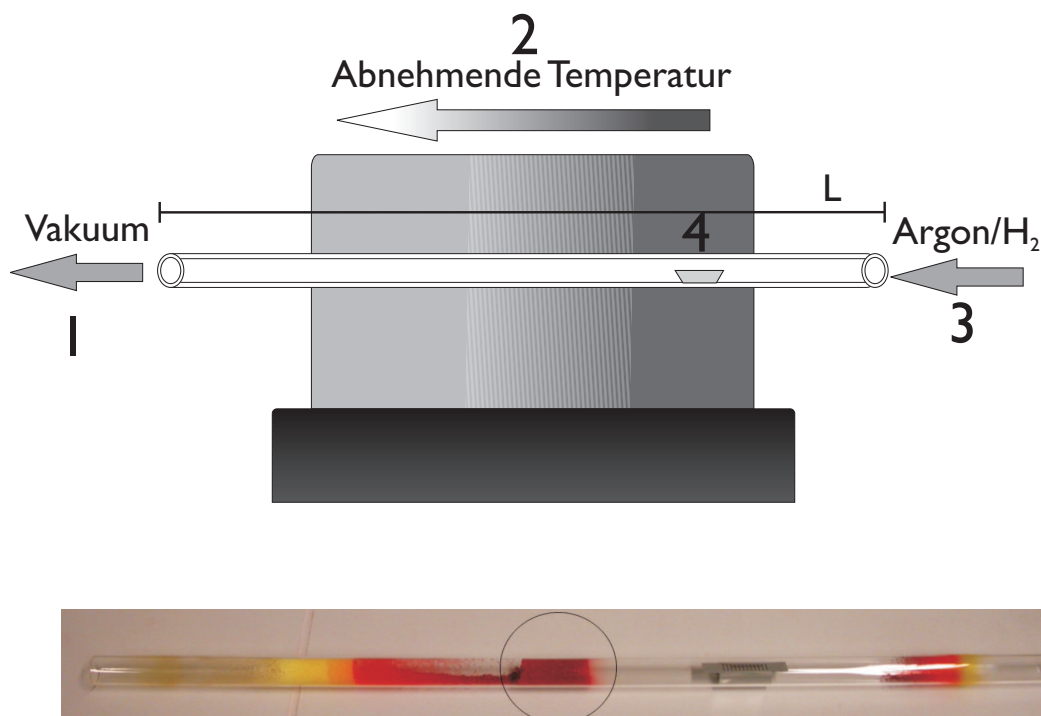
Auf die oxidative Addition folgt eine bimolekulare Disproportionierung des zuvor gebildeten Nickelkomplexes, die zu  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Ar})_2$  führt.



In einem letzten Schritt wird dann mittels einer reduktiven Eliminierung das gewünschte Biaryl aus  $(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Ar})_2$  freigesetzt (Gleichung 4.4).



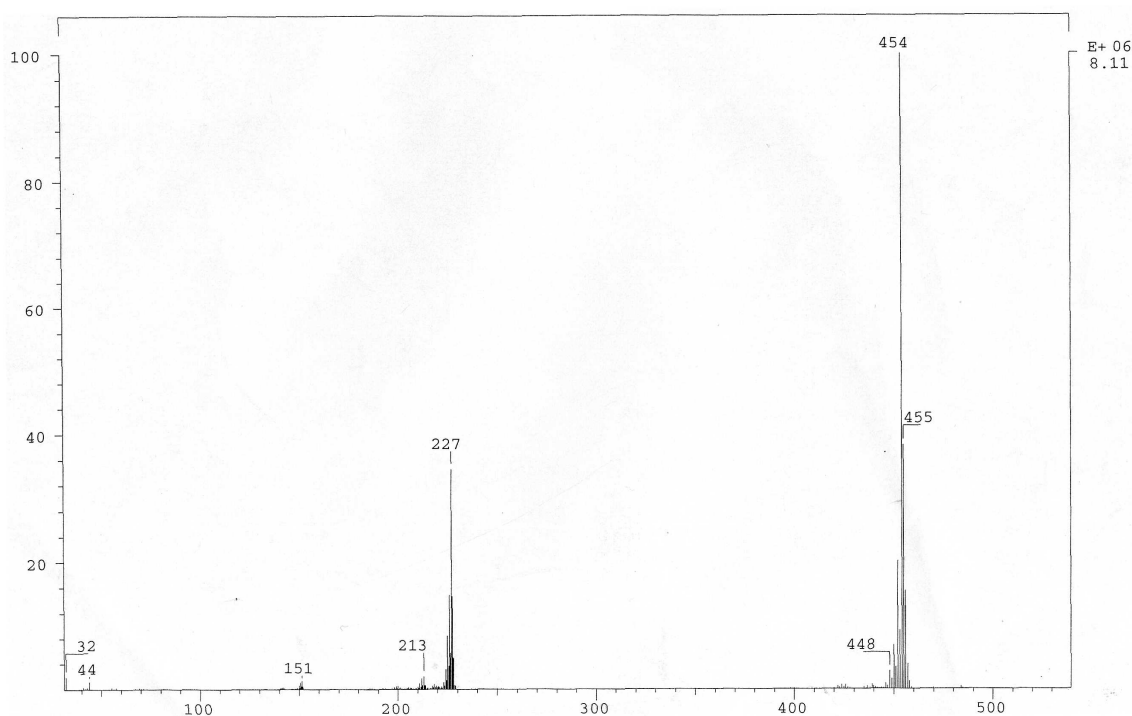
Analog zu dieser mechanistischen Beschreibung der oxidativen Homo-Kupplung von Arylhalogeniden wurde auch bei der experimentellen Durchführung der Dimerisierung von 9 vorgegangen.



**Abbildung 4.7:** Die obere Abbildung zeigt schematisch den Aufbau einer Gradientensublimation; hierbei entspricht: (1) Angelegtes Vakuum; (2) abnehmender Temperaturgradient ( $T_{max} = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{min} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); (3) einströmendes Trägergas (Argon/ Wasserstoff); (4) Sublimationsschiffchen. Die Länge »L« des Rohres betrug 50 cm. Unter (5) ist ein verwendetes Sublimationsrohr dargestellt. Das aufgereinigte Produkt ist in dem Kreis hervorgehoben.

In einem ersten Schritt wurde (siehe Formel 4.1) der aktive Komplex aus  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ , Cyclooctadien und Bipyridin in einem DMF/ Toluol Gemisch unter einer Stickstoffatmosphäre gebildet.<sup>75</sup> Zu der resultierenden schwarz-violetten Lösung wurde bei Raumtemperatur 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) hinzugegeben, welches durch Reaktion mit dem Ni[o]-Komplex bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von drei Tagen dimerisiert wurde. Die nachfolgende Reinigung bestand aus dem Herauslösen der Nickelreste aus dem Produkt 11 mittels wässriger EDTA-Lösung, gefolgt von einer Umkristallisation aus 1,2-Dichlorbenzol. Die Charakterisierung erfolgte mittels EI-Massenspektrometrie und belegte die Reinheit des gewünschten Produktes 11. Bedingt durch die geringe Löslichkeit des Dihydrotetracen-Dimers 11 in Toluol wurde die folgende oxidative Dehydrierung durch DDQ in Xylol durchgeführt. Dieses weist einen höheren Siedepunkt auf, weshalb beim Sieden mehr Edukt in Lösung vorlag. Für die Dehydrierung wurden ca. 2.4 eq. DDQ pro Di-tetracen (12) verwendet. Die Reaktionszeit betrug drei Tage.<sup>76</sup>

Die Reinigung von Di-tetracen (12) wurde mittels einer Gradientensublimation durchgeführt. Hierbei wurde der zu reinigende Stoff in einem Wolframschiffchen in einem 50 cm langen Glasrohr plaziert und daraufhin in einem Ofen positioniert, der einen Temperaturgradienten ( $T_{max} = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $T_{min} = \text{RT}$ ) aufwies. Das Schiffchen befand sich an der heißesten Stelle des Ofens. Durch Anlegen eines Vakuums wurde das Produkt in einem Argon/ $\text{H}_2$ -



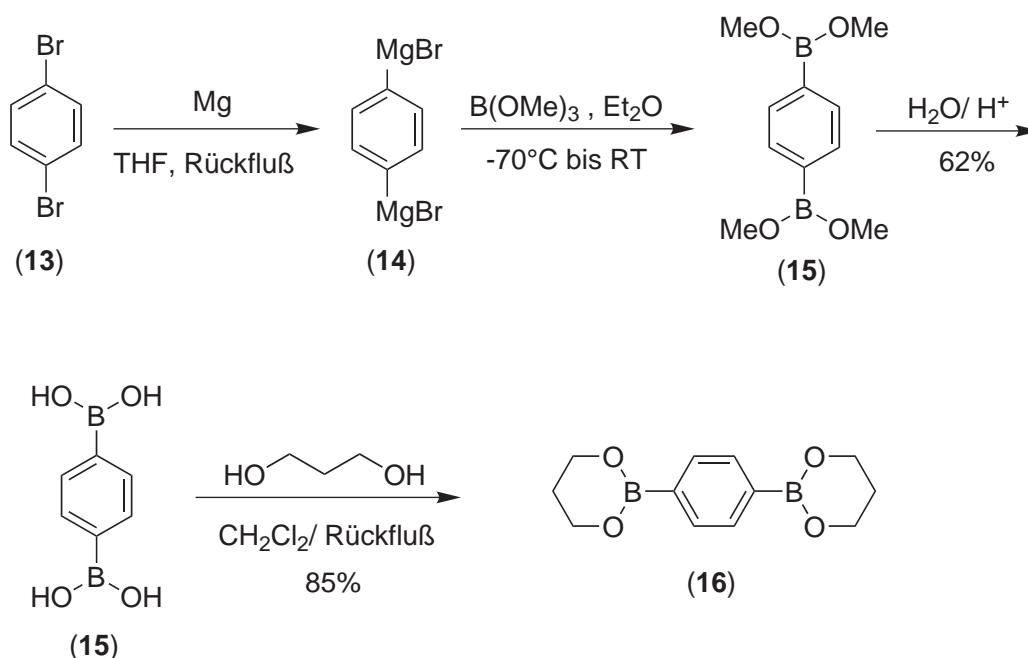
**Abbildung 4.8:** EI- Massenspektrum von Di-tetracen. Das Signal bei  $m/z=454$  ist das einfach geladene Di-tetracen, das Signal bei  $m/z=227$  stellt das zweifach geladene Molekül dar.

Gasstrom bei einem Druck von 0,1 mbar sublimiert, wobei die einzelnen Fraktionen sich gemäß ihrer Sublimationstemperatur wieder an dem Glasrohr abschieden. Abbildung 4.7 zeigt im oberen Teil den Aufbau einer Gradientensublimation, der untere Teil der Abbildung zeigt ein verwendetes Sublimationsrohr. An dem Sublimationsrohr sieht man sehr gut die Trennung der einzelnen Fraktionen. Die rote Fraktion ist Di-tetracen, die folgende orangefarbene Fraktion ist das monodehydrierte Derivat, der gelbe Niederschlag stellt nicht umgesetztes Edukt dar. In Abbildung 4.8 ist ein EI-Massenspektrum von Di-tetracen (12) dargestellt. Das Hauptsignal (100% Intensität) liegt bei einem  $m/z$  Verhältnis von 454. Es stellt das einfach geladene Di-tetracen dar. Das zweite Signal bei 227 (35% Intensität) stellt das zweifach geladene Molekül dar. Das Spektrum belegt auch die hohe Stabilität der Substanz, da nahezu keine Fragmentierungen zu erkennen sind. Die Ausbeute lag nach einer einmaligen Sublimation bei 75%. Somit konnte erstmals ein dimeres Tetracenderivat dargestellt werden. Es stellt eine sehr interessante Verbindung für den Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren dar, wie sich im Folgenden zeigen wird.

## 4.5 Synthese von 1,4-Di(tetracen-2-yl)-arylen-Derivaten

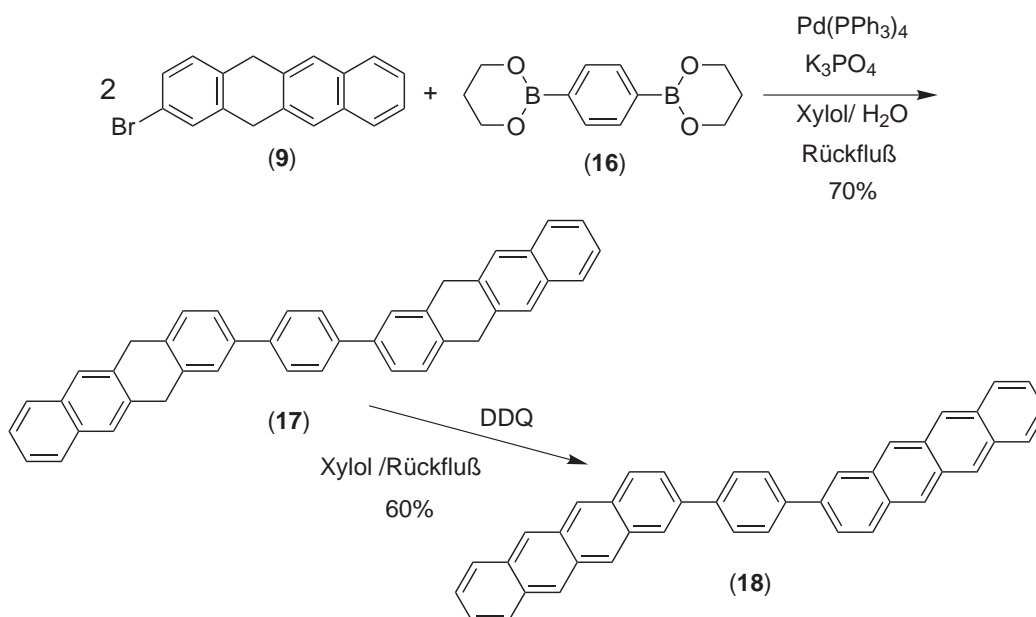
Zusätzlich zu der Dimerisierung von Tetracen sollten, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, weitere neuartige Tetracen-Derivate mit erhöhtem Achsenverhältnis und dadurch verbesserter Kristallisationsneigung dargestellt werden. Im folgenden wird die Synthese von Di-tetracenyl-arylen Derivaten beschrieben. Um diese Verbindungen darzustellen benötigt man zusätzlich zu dem in Kapitel 4.3 beschriebenen 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) bifunktionelle aromatische Bausteine, wie z.B. die synthetisch gut zugänglichen Benzoldiboronsäuren.<sup>77</sup> Diese können daraufhin in übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen<sup>78</sup> miteinander umgesetzt werden. Im folgenden wird mit der Beschreibung der Synthese von Benzol-1,4-diboronsäurebispropandiolester begonnen.

### 4.5.1 Benzol-1,4-diboronsäurebispropandiolester



**Abbildung 4.9:** Synthese von Benzol-1,4-diboronsäurebispropandiolester (16), ausgehend von 1,4-Dibrombenzol (13).

Zur Synthese von Benzol-1,4-diboronsäurebispropandiolester (16) wurde, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, 1,4-Dibrombenzol (13) mit Magnesium in siedendem THF unter einer Schutzgasatmosphäre umgesetzt. Die erhaltene Bis-Grignard-Komponente 14 wurde daraufhin zu einer auf -70 °C abgekühlten Lösung von Borsäuretrimethylester in absolutem Diethylether gegeben und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Eine anschließende saure Hydrolyse ergab die gewünschte Bisboronsäure 15 in 62% Ausbeute. Um die Bildung



**Abbildung 4.10:** Darstellung von 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol (»TPT«). Die erste Reaktion ist eine Suzuki-Kupplung, gefolgt von einer oxidativen Dehydrierung mittels DDQ.

von schlecht löslichen Boronsäureanhydriden aus der Bisboronsäure 15 zu vermeiden, wurde die Säure sofort in Benzoldiboronsäurebispropandiolester (16) überführt. Um Verbindung 16 zu erhalten, wurde die Boronsäure 15 mit 1,3-Propandiol in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bot sich hierbei als Lösungsmittel an, da es mit Wasser ein Azeotrop bildet und somit während der Reaktion entstehendes Wasser mit einem Wasserabscheider entfernt werden konnte. Eine anschließende Umkristallisation aus Aceton ergab den gewünschten Ester 16 in 85% Ausbeute. Die Analyse mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie belegte die Konstitution und Reinheit von Verbindung 16.

#### 4.5.2 Synthese von 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol

Um die gewünschten Di-tetracenyl-arylen-Derivate zu erhalten, wurden im Folgenden 2.1 eq. Benzoldiboronsäurebispropandiolester (16) mit 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) im Sinne einer Palladium-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung<sup>79</sup> umgesetzt (siehe Abbildung 4.10). Hierbei wurde die Halogenkomponente 9 in einem leichten Überschuss (2.1 eq.) gegenüber Verbindung 16 eingesetzt, um einen möglichst vollständigen Umsatz bezüglich der Boronsäure-Komponente zu erreichen. Als Reaktionsmedium wurde ein zwei-phasiges Xylol/Wasser-Gemisch verwendet. Die eingesetzte Base war  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , das molare Verhältnis Base/Boronsäureester betrug 5:1. Die Reaktionsdauer unter Rückfluß war 24 Stunden.

Die Effizienz einer Suzuki-Kreuzkupplungsreaktionen hängt sehr stark von der Wahl der Katalysator Komponenten, wie z.B. dem Liganden und der Palladiumquelle ab.<sup>78</sup> Um ein geeignetes Katalysatorsystem zu finden, wurden mehrere Reaktionen mit unterschiedlichen, in der Arbeitsgruppe vorhandenen Liganden und Palladiumquellen parallel unter sonst iden-

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die getesteten Katalysatorsysteme für die Suzuki-Kreuzkupplungen von **9** und **16**

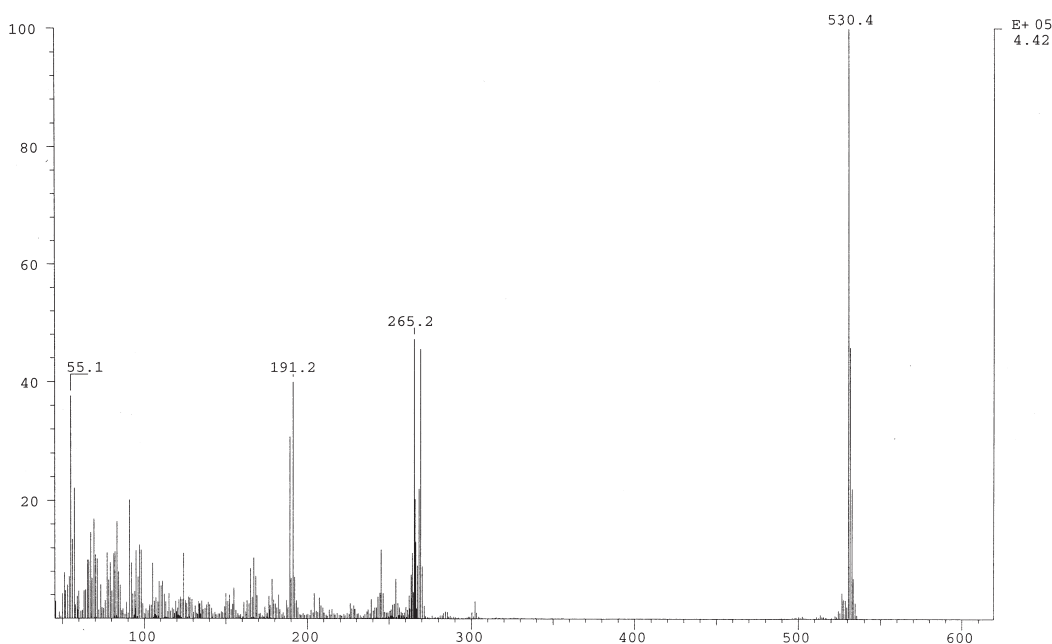
System	1	2	3
Palladiumquelle	Pd(dba) <sub>4</sub>	Pd(dba) <sub>4</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
Ligand	P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub>	P(1-Ad) <sub>2</sub> Bn	(PPh <sub>3</sub> )
Verhältnis Pd:L	1:2	1:2	1:4
Base	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Xylol:H <sub>2</sub> O (v:v)	1:1	1:1	1:1

dba : Dibenzyliden-aceton; P(Ph<sub>3</sub>) : Triphenylphosphin; P(*o*-Tol) : Tri(*o*-toluyl)phosphin; P(1-Ad)<sub>2</sub>Bn : Diadamantylbenzylphosphin;

tischen Bedingungen durchgeführt. Die Tabelle 4.1 zeigt die verwendeten Systeme.

System 1 und 2 stellen hierbei »*in-situ*«-Katalysatorsysteme dar, bei denen der katalytisch aktive Komplex »*in-situ*« aus 1 eq. der Palladium-Quelle (Pd(dba)<sub>4</sub>) und 2 eq. des entsprechenden Phosphinliganden zu Beginn der Reaktion gebildet wird. Das Verhältnis Ligand/Metall ist hierbei von sehr großer Wichtigkeit, da es die Aktivität des Katalysators stark beeinflusst. So führt eine Erhöhung der Ligand-Equivalente (eq. ≥ 4) ebenso zu einer Abnahme der Reaktivität des Katalysatorssystems, wie auch eine Reduzierung der Ligandmenge unter 2 eq.. Das hier verwendete Ligand/Metall-Verhältnis von ca. 2 : 1 stellt laut Literatur ein gutes Verhältnis dar.<sup>80</sup> Als Liganden wurden P(*o*-Toluy)<sub>3</sub> (System 1) und P(1-adamantyl)<sub>2</sub>benzyl (System 2) verwendet. Sie stellen Ligandsysteme mit unterschiedlichem sterischem Anspruch und elektronischen Eigenschaften dar. Als drittes System wurde ein klassischer Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium[o]-Katalysator verwendet. Dieser Komplex sollte eine geringere Aktivität als die zuvor genannten Systeme aufweisen, da das Verhältnis Ligand/Metall 4 : 1 beträgt. Sein Vorteil liegt allerdings in der hohen Stabilität der katalytisch aktiven Spezies. Aufgrund seiner Stabilität stellt dieses System z.B. einen gängigen Katalysator für Polysuzuki-Reaktionen dar.<sup>41</sup>

Die Aufarbeitung der mit den parallel getesteten Katalysatorsystemen (1-3) erhaltenen Reaktionsmischungen wurde jeweils identisch durchgeführt. Nach dem Abkühlen der Reaktionen wurden die organischen Phasen abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Daraufhin wurden die isolierten Roh-Produkte aufgrund ihrer geringen Löslichkeit mittels EI-Massenspektrometrie hinsichtlich ihrer Produktverteilung untersucht. Dabei trat bei der Analyse der Roh-Produkte ein großer Unterschied auf. Die »*in-situ*« Katalysatorsysteme 1 + 2 wiesen einen überwiegenden Anteil von einfach umgesetzten Benzoldiboronsäurebispropandiolester mit **9** auf, das System 3 ergab ca. 50% des gewünschten Produktes **17**. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden alle weiteren Suzuki-Reaktionen mit System 3 durchgeführt. Um die Ausbeute an **17** noch weiter zu erhöhen wurde die Reaktionszeit auf 48 Stunden verlängert. Eine Umkristallisation aus 1,2-Dichlorbenzol ergab dann 1,4-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-benzol (**17**) als einen gelben Feststoff in einer isolierten Ausbeute von 70%. Die Charakterisierung erfolgte, bedingt durch die geringe Löslichkeit, durch EI-Massenspektrometrie und zeigte die hohe Reinheit des Produktes **17**. Die nachfolgende oxidative Dehydrierung von 1,4-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-benzol (**17**) mit DDQ in siedenden



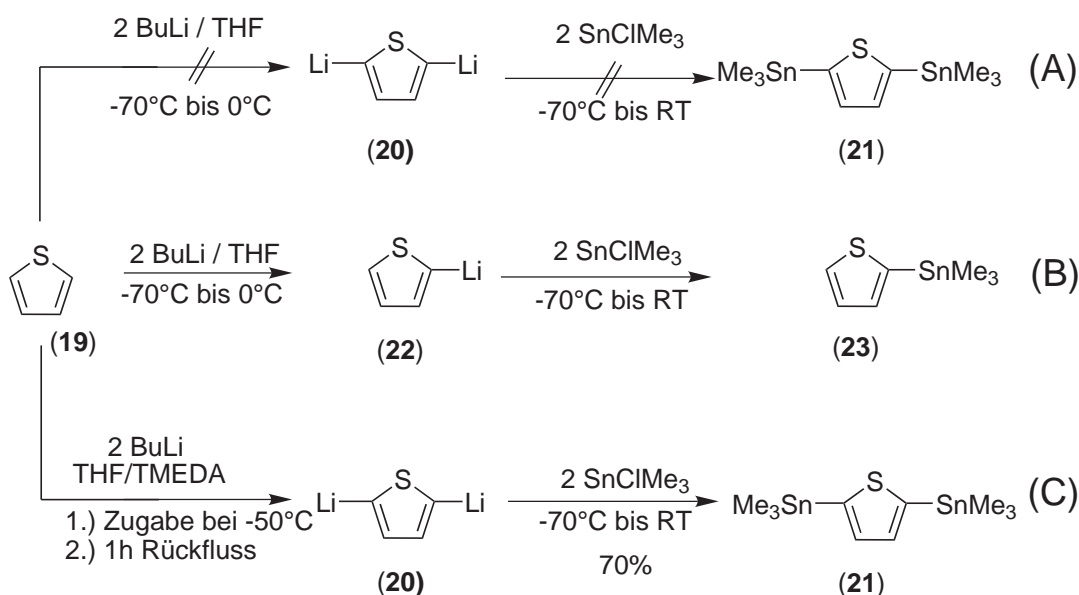
**Abbildung 4.11:** EI-Massenspektrum von 1,4-Bis(tetracen-2-yl)benzol. Das Signal bei  $m/z=530$  ist das einfach geladene »TPT«, das Signal bei  $m/z=265$  stellt das zweifach geladene Molekül dar.

dem Xylol ergab 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol (»TPT«) (**18**) als roten Feststoff. Die Reinigung wurde analog zu Di-tetracen (**12**) mittels einer Gradientensublimation unter leicht reduzierenden Bedingungen durchgeführt: Als Trägergas diente Argon/ $H_2$ , um eine Oxidation des Materials zu vermeiden. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Produktes in allen organischen Lösungsmitteln konnten keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden, so dass die Charakterisierung durch EI-Massenspektrometrie erfolgte. Abbildung 4.11 zeigt ein EI-Massenspektrum von **18** nach einmaliger Sublimation. Das Hauptsignal (100% Intensität) liegt bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 530. Dieses Signal stellt die einfach geladene Verbindung **18** dar. Das zweite Signal (ca. 50% Intensität) bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 265 ist das zweifach geladene Produkt. Die Ausbeute nach einer einmaligen Gradientensublimation betrug 60%.

### 4.5.3 Synthese von 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen

Zusätzlich zu dem phenylenverbrückten Di-Tetracenyl-Oligomer **18** sollten, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, weitere Di-Tetracenyl-arylen-Derivate durch eine Variation des mittleren aromatischen Bausteines dargestellt werden. Dies ist sehr interessant hinsichtlich der Untersuchung der Struktur/Eigenschaftsbeziehungen der neuen Verbindungen. Eine sehr interessante Alternative zu dem phenylenverbrückten Derivat **18** stellt ein thiophenverbrücktes Derivat dar. Bei der Synthese von Oligothiophenen hatte es sich schon in der Vergangenheit gezeigt,<sup>26</sup> dass hierbei Stille-Reaktionen gegenüber Suzuki-Reaktionen weniger Nebenreaktionen und somit höhere Ausbeuten ergaben. Hierdurch begründet, sollte deshalb in





**Abbildung 4.12:** Synthese von 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen (21). Die unter »A« aufgeführte Reaktionssequenz konnte, entgegen der Literatur, nicht durchgeführt werden, es entstand ausschließlich das unter »B« dargestellte Monoprodukt. Route »C« führte zu dem gewünschten Produkt.

diesem Fall auf Stille-Kupplungsreaktionen<sup>81,82</sup> zurückgegriffen werden (vgl. Abb. 4.13). Dafür musste zunächst ein Bis(trimethylstannyl)thiophen dargestellt werden.<sup>83</sup> Die für Stille-Kupplungen benötigten Stannane lassen sich mittels zweifacher Lithiierung von Thiophen (19) mit  $n\text{-BuLi}$  und der darauffolgenden Metathese mit Stannylchloriden herstellen. Abbildung 4.12 zeigt das Reaktionsschema für die Darstellung von Bis(trimethylstannyl)-thiophen (21).

Um Verbindung 21 zu erhalten, wurde zunächst versucht, analog zur Literatur<sup>84</sup> ein zweifach lithiiertes Thiophen 20 darzustellen. Dieses sollte in einer Folgereaktion mit 2 eq. Trimethylstannylchlorid umgesetzt werden. Dabei wurde Thiophen (19), gelöst in abs. THF, bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2 eq.  $n\text{-BuLi}$  umgesetzt. Die Lösung wurde auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt, um eine möglichst vollständige zweifache Lithiierung jedes Thiophens zu gewährleisten. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  wurde das entsprechende Stannylchlorid zugegeben und im Anschluss das Kühlbad entfernt. Nach Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte allerdings, dass ausschließlich das monosubstituierte Derivat 23 erhalten wurde. Um einen experimentellen Fehler gegenüber den Literatur-Angaben auszuschließen, wurde die Durchführung mehrere Male wiederholt, wobei auch die Temperatur während der Lithiierung variiert wurde. Es wurden jedoch stets ausschließlich monosubstituierte Thiophene 23 erhalten. Vermutlich ist somit die Reaktivität von  $n\text{-BuLi}$  nicht ausreichend, um unter den bisher gewählten Bedingungen eine zweifache Lithiierung von Thiophen zu erreichen.

Um eine zweifache Metallierung des Thiophenringes dennoch zu erzwingen, wurden dar-

aufhin die Reaktionsbedingungen nochmals verändert. Eine Möglichkeit, die Reaktivität von Lithiumorganylen zu erhöhen,<sup>85</sup> besteht in der Zugabe von  $\sigma$ -Donatoren, wie z.B. Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder *t*-Butanolat (*t*-BuO<sup>-</sup>). Diese bewirken eine Spaltung der *n*-BuLi-Cluster und erhöhen dadurch den Carbanioncharakter des Butylrestes, was wiederum zu einer Erhöhung der Reaktivität führt.

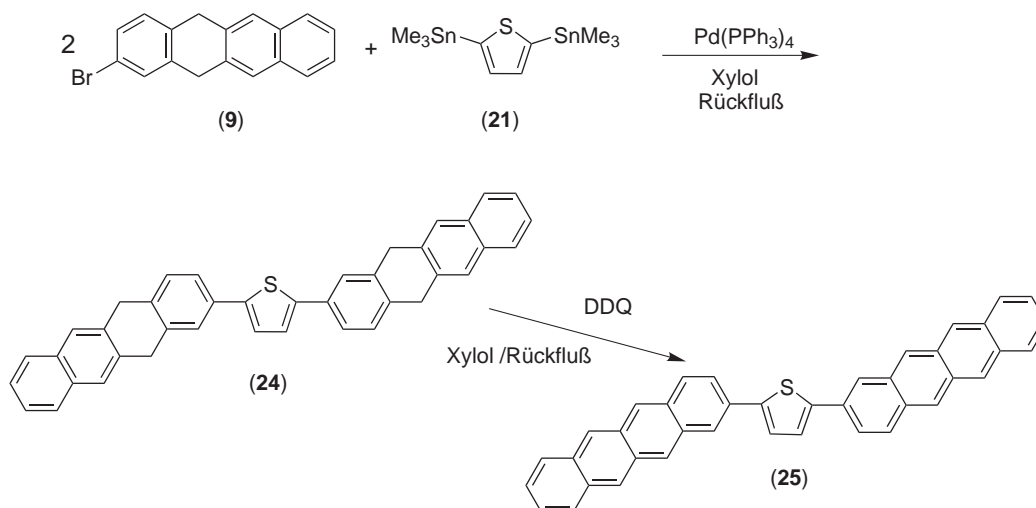
Die Zugabe von BuLi und TMEDA zu der auf -50 °C abgekühlten Reaktionslösung, gefolgt von einer ca. 45 minütigen Erwärmung auf Siedetemperatur führte in der Tat zu einer zweifachen Lithiierung von Thiophen. Dies konnte gezeigt werden, indem durch die nachfolgende Metathese mit Trimethylstannylchlorid bei -70 °C es dann möglich war, die gewünschte Verbindung **21** als weiße Kristalle in ca. 70% Ausbeute zu erhalten.<sup>86,87</sup> Die anschließende Reinigung erfolgte durch eine Umkristallisation aus Ethanol. Die Charakterisierung durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie belegte die Konstitution und hohe Reinheit des gewünschten Produktes 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen (**21**).

#### 4.5.4 Synthese von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)thiophen

Wie zuvor in Kapitel 3.1 erwähnt, stellt 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen (**25**) aufgrund seines großen Aspekt-Verhältnisses prinzipiell eine sehr interessante Verbindung für den Einsatz in O-FETs dar: Es ist davon auszugehen, dass die Kristallinität und damit die Ladungsträgerbeweglichkeiten gegenüber Tetracen stark erhöht sind. Die Synthese wird im folgenden beschrieben (vgl. Abb. 4.13).

Den ersten Schritt in der Darstellung von **25** stellt eine Stille-Kupplung dar.<sup>27</sup> Dabei wurden 1 eq. 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (**21**) mit 2 eq. 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen (**9**) in Xylol gelöst, 1–2 mol% Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium[o] als Katalysator, gelöst in Xylol, zugegeben<sup>86</sup> und die Reaktionslösung zwei Tage auf 120 °C erwärmt. Der sich bildende Feststoff wurde abfiltriert, mit THF gewaschen und aus Dichlorbenzol umkristallisiert. Der so in 70% Ausbeute erhaltene, bronzefarbene Feststoff konnte aufgrund seiner geringen Löslichkeit nicht mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht werden. Daher wurde auf die EI-Massenspektrometrie zurückgegriffen. Diese belegte die Konstitution sowie die sehr hohe Reinheit von 2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-thiophen (**24**).

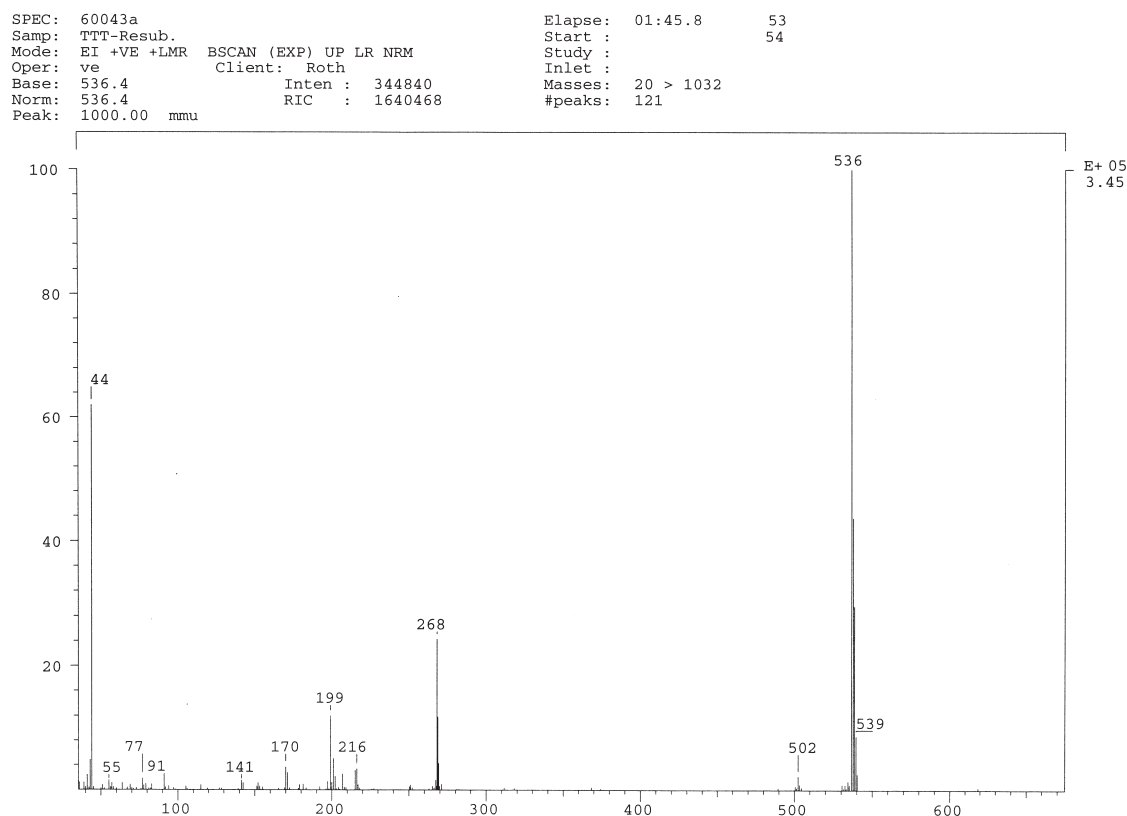
Der letzte Schritt zu der angestrebten Verbindung **25** führt über eine oxidative Dehydrierung von 2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-thiophen (**24**). Dieses wurde mit einem großen Überschuss DDQ in abs. Xylol vorgelegt und drei Tage bei 120 °C erhitzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des suspendierten Eduktes erwies sich eine solch lange Reaktionszeit als erforderlich, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Die nachfolgende Gradientensublimation unter leicht reduzierenden Bedingungen ergab einen roten, kristallinen Feststoff in 50% Ausbeute. Die Charakterisierung erfolgte wiederum durch EI-Massenspektrometrie. Abbildung 4.14 zeigt ein charakteristisches EI-Massenspektrum von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen (**25**). Hierbei entspricht das Signal bei einem *m/z*-Verhältnis von 536 (100% Intensität) der einfach geladenen Verbindung **25**, das Signal bei einem *m/z*-Verhältnis von 268 (28% Intensität) dem zweifach geladenen Produkt. Anhand des Massenspektrums ist sehr schön die hohe Stabilität des erhaltenen Produktes zu erkennen, da nahezu keine Fragmentierungen während der Ionisierung auftreten. Eine ausreichende Stabilität der hergestellten Verbindungen ist von



**Abbildung 4.13:** Synthese von »TTT« (25). Der erste Schritt ist eine Palladium katalysierte Stille-Kupplung, gefolgt von einer oxidativen Dehydrierung mittels DDQ.

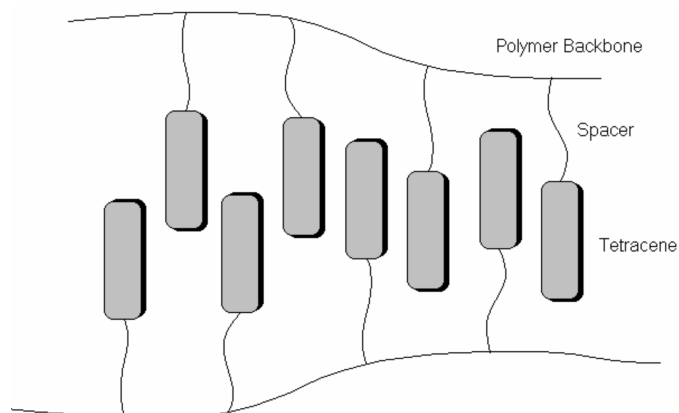
großer Bedeutsamkeit, da die Substanzen im weiteren Verlauf mittels Vakuumsublimation auf Transistorsubstrate aufgebracht werden sollten. Hierbei sind Fragmentierungen von großem Nachteil.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in Kapitel 3.1 erdachte Synthesestrategie zur Darstellung von neuen organischen Halbleitern mit einem großen Aspekt-Verhältnis vollzogen werden konnte. Der retrosynthetische Ansatz hierfür wurde durch eine konsequente Variation und Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgreich bestätigt. So konnten sowohl ein dimeres Tetracenderivat 12, als auch die Di-tetracenyl-arylen Derivate 18 und 25 in großen Mengen erstmals hergestellt werden. Die anschließenden Charakterisierungen belegten die sehr hohe Reinheit der hergestellten Substanzen. Darüberhinaus lässt die geringe Löslichkeit der neuen organischen Halbleiter vermuten, dass die Kristallinität der hergestellten Verbindung sehr hoch ist. Dies ist von einem enormen Vorteil für die Anwendung in O-FETs, da die Materialeigenschaften sehr stark mit der Kristallinität der organischen Halbleiterschicht korreliert. Hierdurch kann bei der Synthese von diesen neuen Materialien von einem großen Erfolg gesprochen werden.



**Abbildung 4.14:** EI-Massenspektrum von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen (»TTT«) (25). Das Signal bei  $m/z=536$  ist das einfach geladene »TTT«, das Signal bei  $m/z=268$  stellt das zweifach geladene Molekül dar.

## 4.6 Synthese von polymergebundenen Tetracenderivaten



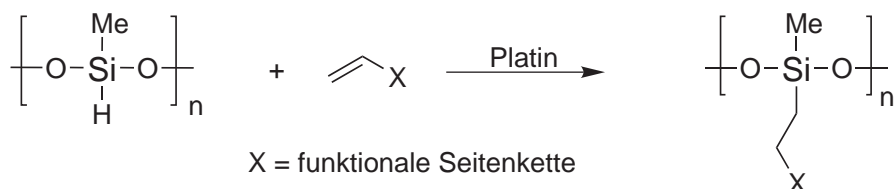
**Abbildung 4.15:** Schematische Darstellung eines »Seitenketten-Polytetracens«. Bei dem Polymer-Rückgrat kann es sich z.B. um ein Polysiloxan, bei dem Spacer um eine Alkylkette handeln.

Neben den niedermolekularen organischen Halbleitern sind für O-FETs, wie schon in Kapitel 2.4 beschrieben, auch polymere Halbleiter eine interessante Stoffklasse. Der Vorteil der Polymere liegt in ihrer einfachen Verarbeitung und den sehr guten filmbildenden Eigenschaften. Die Kristallinität der Polymere ist aber im Vergleich zu der der niedermolekularen Verbindungen sehr gering. Die einzigen geeigneten Polymere für die Anwendung in O-FETs sind bis dato Polythiophene<sup>44</sup> und - mit Einschränkungen - Fluoren-Thiophen-Copolymere.<sup>88</sup> Polymere Tetracene bzw. Pentacene sind nicht bekannt. Es stellte sich also die Frage, ob es möglich ist, ausgehend von dem in dieser Arbeit vorgestellten 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9), Tetracenderivate an Polymere an- oder in Polymere einzubinden. Eine geeignete Variante hierbei ist die Anbindung von Tetracen in Form einer funktionellen Seitenkette an ein Polymer. Dadurch könnten die positiven Eigenschaften von Tetracen (d.h. die Kristallinität) mit den filmbildenden Eigenschaften von Polymeren kombiniert werden (vgl. Abb. 4.15).

Im Allgemeinen sind Polysiloxane eine geeignete Polymerklasse für die laterale Anbindung von funktionalen Bausteinen.<sup>89</sup> Sie stellen z.B. ein Standardpolymer für die Herstellung von thermotropen, flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren dar. Der Grund hierfür liegt im chemischen Aufbau der Polysiloxane und den sich daraus ergebenden Charakteristika.<sup>90</sup> Aufgrund der sehr leichten Rotation um die kovalenten Bindungen der Hauptkette und der vergleichsweise flexiblen Valenzwinkel am Si-Atom stellen sie niedrigviskose Polymere mit einer Glastemperatur dar, die zumeist weit unter Raumtemperatur liegt. Durch eine Anbindung der funktionalen Seitenketten (im Falle eines Flüssigkristalls: ein Mesogen) über einen flexiblen »Spacer« ist es möglich, die physikalischen Eigenschaften der Seiten-

ketten weitgehend von denen der Hauptkette zu entkoppeln.<sup>91</sup> So weisen flüssigkristalline Seitenkettenpolymere auf Polysiloxanbasis oft ein Phasenverhalten auf, das dem der nicht-polymer gebundenen Mesogene analoger Konstitution sehr nahe kommt. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen stellte sich die Frage, ob es möglich ist, Tetracenderivate an solche Polymere anzubinden und gleichzeitig die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. das Kristallisationsverhalten der tetracenbasierten Seitenketten möglichst wenig zu beeinflussen.

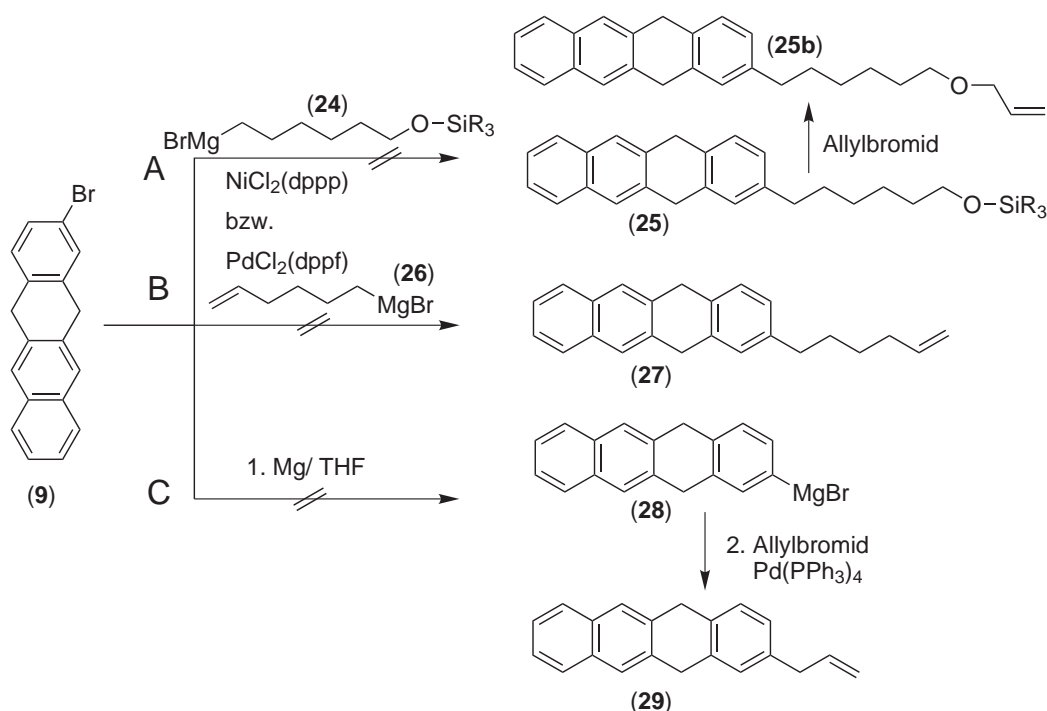
Um die Anbindung von Tetracenderivaten an ein Polydimethylsiloxan zu ermöglichen, sollten in einem ersten Syntheseschritt geeignete Spacer an 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (**9**) angebracht werden. Dieser Spacer muss eine funktionelle Gruppe aufweisen, die eine nahezu quantitative Anbindung an ein geeignet funktionalisiertes Polysiloxan ermöglicht. Eine geeignete funktionelle Gruppe hierfür ist eine terminale Vinylgruppe. Diese lässt sich sehr gut an ein Si-H-funktionalisiertes Polysiloxan mittels einer Platin-katalysierten Hydrosilierung anbinden. Ein weiterer Vorteil dieser Anbindung ist, dass keine elektrochemisch reaktiven Gruppen in dem Zielpolymer vorhanden sind. Die folgende Abbildung zeigt schematisch die Anbindung einer Seitenkette an ein Polymethylhydrogensiloxan mittels einer Hydrosilierung:



**Abbildung 4.16:** Platin-katalysierte Hydrosilierung zur Anbindung einer Seitenkette an ein Polymethylhydrogensiloxan.

Für die Anbindung eines geeignet funktionalisierten Spacers an 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (**9**) wurden daraufhin gemäß Abbildung 4.17 eine Reihe von Umsetzungen vorgenommen. Zunächst wurde versucht, ein silylgeschütztes  $\omega$ -Hydroxyhexyl-Grignardreagenz (**24**) in einer  $\text{NiCl}_2(dppp)$  katalysierten Kumada-Kreuzkupplung in abs. Diethylether mit **9** umzusetzen (siehe Abbildung 4.17 A). Hieran lässt sich durch eine folgende Umsetzung mit Allylbromid eine terminale Vinylgruppe anbinden. Hierbei wurden allerdings ausschließlich die eingesetzten Edukte isoliert. Auch die Verwendung von  $\text{PdCl}_2(dppf)$  als Katalysator und THF als Lösungsmittel führte nicht zu dem gewünschten Erfolg. Eine zusätzlich durchgeführte Umsetzung für die Anbindung eines funktionalen Spacers ist unter 4.17 B dargestellt. Anstelle eines silylgeschützten Grignardreagenzes wurde hierbei Hex-5-enylmagnesiumbromid (**26**) verwendet.<sup>92,93</sup> Analog zu »A« wurden sowohl  $\text{NiCl}_2(dppp)$  als auch  $\text{PdCl}_2(dppf)$  als Katalysator und Diethylether bzw. THF als Lösungsmittel verwendet. Es konnte allerdings wiederum kein umgesetztes 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (**9**) nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache für die Ergebnisse könnte in einer zu geringen Aktivität von **9** in Kumada-Kreuzkupplungen liegen.

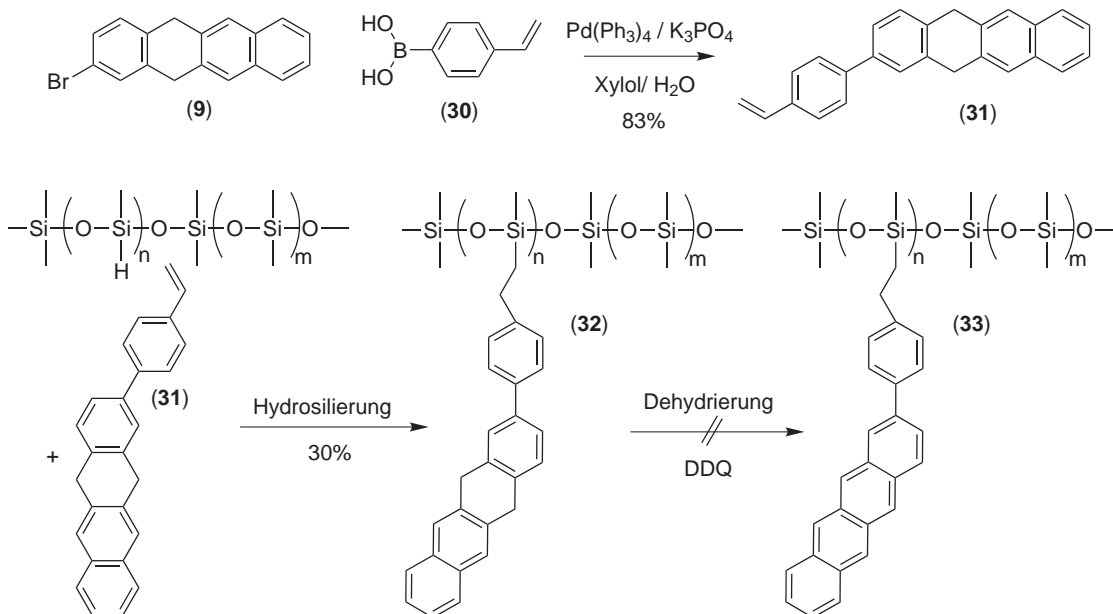
Da die Umsetzung des Tetracenderivates **9** mit Grignardreagenzien nicht zum Erfolg führte, wurden daraufhin die Funktionalitäten »getauscht«. SCHLÜTER ET AL. zeigten in kürzlich erschienenen Arbeiten die Umsetzung von Arylgrignardreagenzien mit Allylbromiden



**Abbildung 4.17:** Versuche zur Funktionalisierung von **9** mittels Grignard Kreuzkupplungen nach Kumada.

in Gegenwart von Palladium. Diese Umsetzung ermöglichte es sogar, sehr komplexe dendritische Strukturen aufzubauen. Basierend auf diesen Arbeiten wurde versucht 9-Brom-6,11-dihydrotetracene (**9**) in das entsprechende Grignardreagenz **28** zu überführen<sup>94,95</sup> (siehe Abbildung 4.17 »C«). Für die Synthese des Grignardreagenzes wurden eine Reihe von Aktivierungen vorgenommen. So wurde versucht, das Grignardreagenz **28** in Gegenwart von Iod bzw. 1,2-Dibromethan zu erhalten. Es konnte allerdings keine Umsetzung festgestellt werden. Auch eine Erwärmung der Reaktionslösung führte nicht zu einem »Anspringen« der Grignardreaktion. Die Ursache ist vermutlich auch in diesem Fall eine zu geringe Reaktivität von **9**, um eine Überführung in ein Grignard-Reagenz zu ermöglichen.

Da die Kreuzkupplungen nach Kumada nicht zu dem gewünschten Erfolg geführt hatten, wurde daraufhin - motiviert durch die erfolgreichen Synthesen in Kapitel 4.5.2 - 9-Brom-6,11-dihydrotetracene (**9**) mit 4-Styrolboronsäure (**30**) nach Suzuki umgesetzt<sup>79</sup> (siehe Abbildung 4.18). Hierbei wurden **9**, die Boronsäure **30** und  $\text{K}_3\text{PO}_4$  in einem Xylol/Wasser-Gemisch mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium[o] als Katalysator versetzt und 24 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde ein hellgelber kristalliner Feststoff in 83% Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung des Produktes **31** mit Hilfe der Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie belegte die Konstitution und hohe Reinheit des funktionalisierten Tetracenderivates. Eine potentiell als Konkurrenzprozeß mögliche Heck-Reaktion der Vinylgruppe trat unter den hier gewählten Bedingungen der Suzukikupplung nicht auf. Zum einen war kein aliphatisches Amin als bevorzugte Base für



**Abbildung 4.18:** Syntheschema für die Darstellung von »Tetracen« funktionalisierten Polysiloxanen.

eine Heck-Reaktion zugegen, zum anderen wurde in einem wässrigen System gearbeitet, so dass unter diesen Bedingungen die Suzukireaktion deutlich bevorzugt erfolgte.

Der nächste Schritt der in Schema 4.18 gezeigten Synthese bestand in der Anbindung von **31** an Polysiloxane mittels einer polymeranalogen Hydrosilierung.<sup>96</sup> Der hierfür ausschließlich benutzte Katalysator war  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Die verwendeten Polymere waren statistische Copolymere (Poly-(methylhydrogen-co-dimethyl)siloxan), wobei der Comonomeranteil des (Methylhydrogen)siloxans von ca. 9% bis 100% variierte. Bei diesen polymeranalogen Umsetzungen wurde das Tetracenderivat **31** und das flüssige Polysiloxan in abs. Xylol gelöst, mit 1-5 mol% Katalysator versetzt und drei Tage bei 105 °C gerührt. Hierbei änderte sich die Farbe der anfänglich gelben Lösung schnell zu braun und schließlich zu schwarz. Bei Schwarzfärbung der Lösung konnte von einem Ende der Reaktion ausgegangen werden. Während der polymeranalogen Umsetzungen waren alle hergestellten Polymere löslich. Die folgende Tabelle zeigt die hierbei hergestellten Polymere **32**.

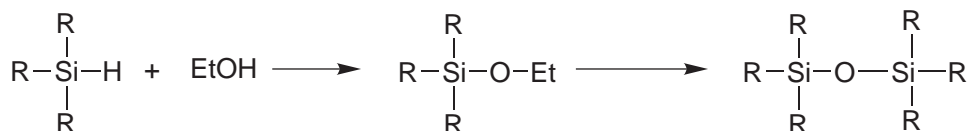
**Tabelle 4.2:** Übersicht über die mittels Platin-katalysierter Hydrosilierung hergestellten Polymere **32**/ 1-4

Polymer	$P_n$	Comonomeranteil (%) Methylhydrogensiloxan
32/1	35	100
32/2	35	50-55
32/3	35	30-35
32/4	90	8-9



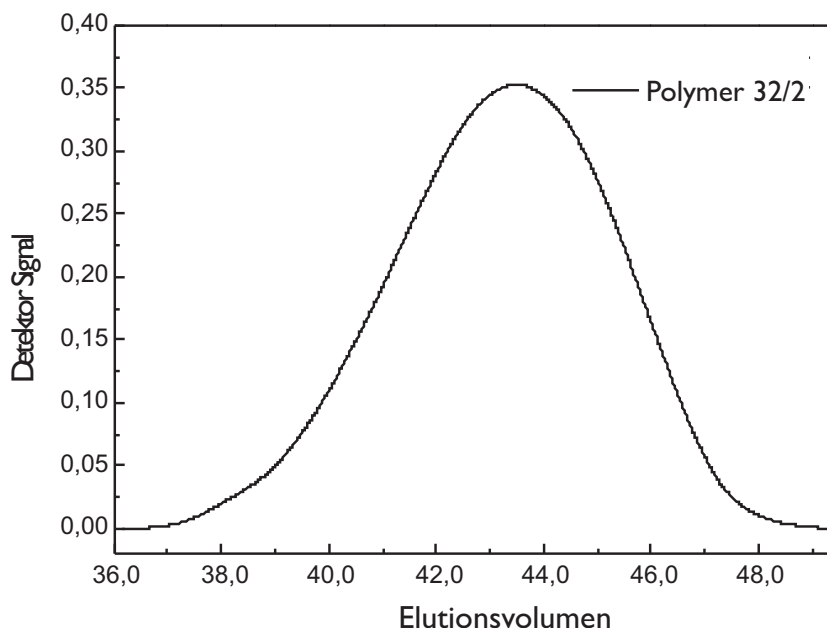
Die Reinigung der erhaltenen Polymere **32** gestaltete sich wie folgt: Um die durch kolloidales Platin schwarz gefärbten Polymere zu reinigen, wurden sie mehrmals in THF gelöst und aus Ethanol gefällt. Anschließend wurden die getrockneten Polymere jeweils säulenchromatographisch mit basischem Aluminiumoxid als stationärer Phase und THF als Eluent gereinigt.<sup>97</sup> Hierdurch konnte das Platin entfernt werden und es wurden gelbe Polymere erhalten. Aufgrund der mehrmaligen Reinigungsschritte gingen große Mengen der Polymere verloren, wobei die jeweiligen Ausbeuten jedoch stets noch 30% betrugen. Bei den Reinigungen zeigte es sich, dass Polymer **32/1** nach einem ersten Fällen aus Ethanol anschließend weder umgefällt noch chromatographisch gereinigt werden konnte. Die Ursache hierfür wird im folgenden beschrieben:

Das Polymer **32/1** wies an jeder Wiederholungseinheit eine Si-H Gruppe auf. Die angebondenen Tetracene haben wiederum einen sehr großen sterischen Anspruch, der dazu führte, dass die polymeranaloge Hydrosilierung nicht vollständig verlaufen konnte. Hierdurch resultierten freie Si-H Gruppen an dem Polymerrückgrat, die durch Ethanol hydrolysiert werden können. Dies führt bei dem anfänglich löslichen Polymer bei der Fällung aus Ethanol zu Kondensationsreaktionen und somit zu Vernetzungen (vgl. Abb. 4.19). Die übrigen Polymere zeigten demgegenüber eine gute Löslichkeit.



**Abbildung 4.19:** Vernetzungsreaktion bei unvollständig substituierten Polyhydrosiloxanen.

Im Folgenden wurden die löslichen Polymere im Vergleich zu den Eduktpolymeren charakterisiert. Hierbei zeigte es sich, dass die Polysiloxan-Eduktpolymere in einer Standard-GPC (THF) nicht charakterisiert werden konnten. Der Grund hierfür war der Brechungsindex der unfunktionalisierten Polysiloxane in THF. Dieser weist einen ähnlichen Wert wie der Eluent (THF) auf, so dass sie nicht mit einem RI-Detektor detektiert werden konnten. Auch eine Detektion der Polymere mit einem UV-Detektor war nicht möglich. Dementgegen konnten die Tetracen-substituierten Polymere **32** sehr gut mittels Größenausschlusschromatographie (»SEC«) charakterisiert werden. Die Untersuchung der hergestellten Polymere **32** erfolgte mit einem GPC-Säulensatz für niedermolekulare Polymere, die Kalibrierung wurde mit niedermolekularen Polystyrol-Standards durchgeführt. Abbildung 4.20 zeigt exemplarisch ein SEC-Elugramm von Polymer **32/2**. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt 3000 g/mol. Da die Eduktpolymere nicht mittels Größenausschluss-Chromatographie (SEC) detektiert werden konnten, weisen die erhaltenen Elugramme auf eine Funktionalisierung des Polymers hin. Da die SEC-Messungen allerdings nicht belegen können, ob die durchgeführten polymeranaloge Umsetzung vollständig verliefen, wurden zusätzlich zu den SEC-Messungen auch IR-spektroskopische Untersuchungen an den hergestellten Polymeren durchgeführt. Diese Methode ist sehr empfindlich gegenüber funktionellen Gruppen, so dass sich die polymeranaloge Hydrosilierung IR-spektroskopisch anhand des Verschwindens der SiH-Streckschwingungsbande bei ca. 2160 cm<sup>-1</sup> sehr gut verfol-



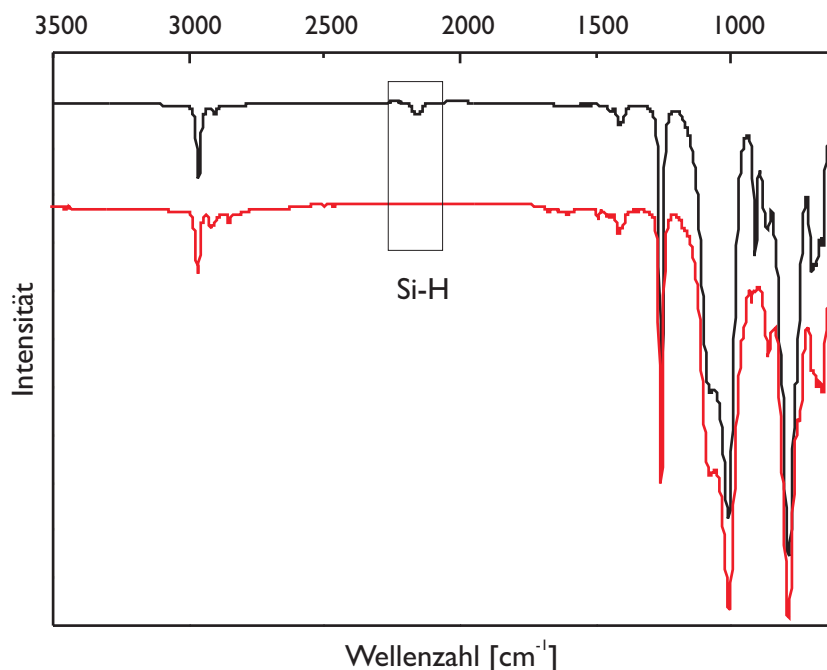
**Abbildung 4.20:** GPC-Eluogramm (UV-Detektion, Eichung gegen niedermolekulare PS-Standards in THF) von Polymer 32-2.

gen lässt.<sup>98</sup> Abbildung 4.21 zeigt im Vergleich die charakteristischen IR-Spektren eines Ausgangspolymers (schwarze Kurve) und des Tetracen-funktionalisierten Polymers 32/4 (rote Kurve). Das Verschwinden der Bande bei  $2160\text{ cm}^{-1}$  deutet auf einen vollständigen Verlauf der polymeranalogen Umsetzung und somit auf das Vorliegen der gewünschten Verbindungen hin. Eine Identifizierung der aromatischen Seitenketten ist allerdings nicht möglich, da die Absorptionsbande für die Aryl-H Valenzschwingungen durch die aliphatischen Absorptionsbanden der Polymerhauptkette verdeckt ist.

Ausgehend von diesen Polymeren konnten die weiteren Umsetzungen gemäß Abbildung 4.18 vorgenommen werden. Für die abschließende oxidative Dehydrierung wurden die Polymere 32/2-4 in abs. Xylol gelöst, mit ca. 1.1 eq. DDQ pro Tetraceneinheit versetzt und mehrere Stunden auf  $100\text{ °C}$  erwärmt. Hierbei färbten sich die anfänglich orangefarbenen Lösungen nach kurzer Zeit braun und es bildete sich ein cremefarbener Niederschlag, der sich bei längerer Reaktionsdauer wieder auflöste.

Da durch eine langsame Zugabe der Reaktionslösungen zu Ethanol, Methanol oder auch Hexan die Polymere 33/2-4 nicht ausgefällt werden konnten, wurde das gesamte Lösungsmittel der Reaktionsmischungen im Vakuum entfernt, so dass ein brauner Rückstand verblieb. Eine Charakterisierung des braunen Rückstandes sowohl mit ESI-, als auch mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie zeigte, dass keine polymeren Bestandteile mehr vorhanden waren. Dies bestätigte die Vermutungen nach den Fällungsexperimenten: Es konnten nur niedermolekulare Verbindungen (Molekulargewicht  $< 700\text{ g/mol}$ ) festgestellt werden. Zusätzlich durchgeführte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen konnten den braunen Rückstand nicht charakterisieren.

Die Umsetzung mit DDQ als Dehydrierungsmittel führt offenbar zu einem vollständigen

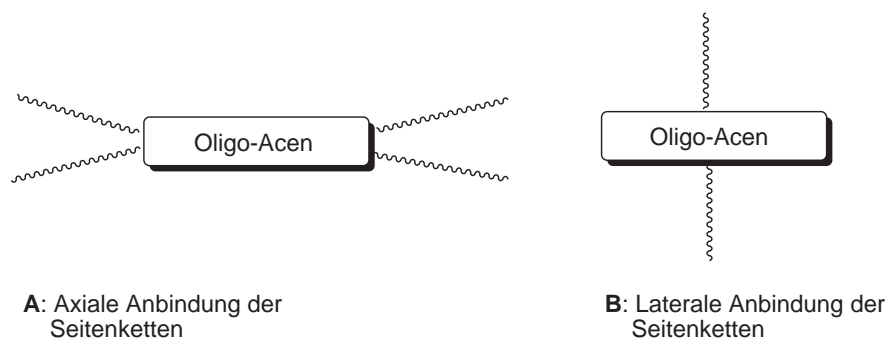


**Abbildung 4.21:** IR-Spektrum eines Ausgangspolymeres (schwarz) und von Polymer 32/4, aufgenommen mittels ATR-FTIR.

Abbau der Polysiloxan-Hauptketten. Dies ist sehr verwunderlich, da diese Polymere normalerweise eine hohe Beständigkeit gegenüber Oxidationen aufweisen. Auf weitere Versuche hinsichtlich der Anbindung von Tetracenderivaten an Polysiloxanen musste aufgrund der fortgeschrittenen Zeit im Rahmen dieser Dissertationsarbeit leider abgesehen werden.

Es konnten damit im Rahmen dieser Arbeit erstmals Dihydrotetracen-Derivate (31) an Polysiloxane angebunden und die resultierenden Polymere umfassend charakterisiert werden. Das Molekulargewicht und der Funktionalisierungsgrad der Polysiloxane lässt sich gut durch die Wahl der eingesetzten Edukt-Polymere einstellen. Die abschließende Dehydrierung führte jedoch nicht zu den gewünschten Polymeren. Vielmehr trat ein überraschender Abbau der hergestellten Polymere auf. Für weitere Arbeiten ist dieses System allerdings ein sehr guter Ausgangspunkt, da erstmals die synthetischen Voraussetzungen geschaffen wurden, um Tetracen-Derivate an Polymere anzubinden. Durch die Verwendung anderer Dehydrierungsmittel bzw. durch eine Abänderung der Syntheseroute oder der Reaktionsführung ist es künftig sicherlich möglich Seitenketten-Polytetracene bzw. Hauptketten-Polytetracene basierend auf den hier gemachten Erkenntnissen erstmalig darzustellen. Dadurch könnte man sehr interessante und leistungsfähige polymere Halbleiter für die Anwendung in OFETs darstellen.

## 5 Synthese von Seitenketten-substituierten Oligoacenen

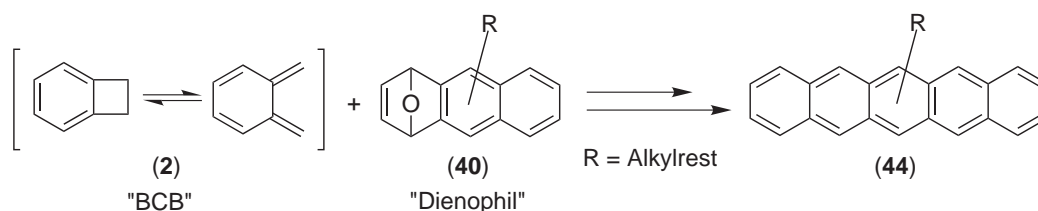


**Abbildung 5.1:** Anbindungsmöglichkeiten von Seitenketten an Oligoacene.

Eine für künftige O-FET-Anwendungen potentiell sehr interessante Stoffklasse stellen auch Seitenketten-substituierte Tetracen- bzw. Pentacenderivate dar. Die Anbindung von Seitenketten kann die physikalischen Eigenschaften der Oligoacene nachhaltig beeinflussen. Dies zeigten Arbeiten von ANTHONY und JACKSON,<sup>35,99</sup> die sterisch anspruchsvolle Gruppen an Pentacen anbanden. Hierdurch konnte zum einen die Löslichkeit und zum anderen auch die Kristallstruktur der Verbindungen beeinflusst werden. Abgesehen von diesen Publikationen sind allerdings bis dato sehr wenige Arbeiten bekannt, in denen Seitenketten an Tetracen- bzw. Pentacenderivate angebunden wurden.<sup>100</sup>

Prinzipiell bestehen zwei geometrische Möglichkeiten, Seitenketten an die aufgeführten Verbindungen anzubinden: Man kann die Seitenketten entweder axial oder auch lateral anbringen (siehe Abbildung 5.1). Eine Anbringung von Seitenketten in axialer Position führt allerdings nicht immer zu einer Verbesserung der Löslichkeit, da durch die Vergrößerung des Aspektverhältnisses eher die Kristallisationsneigung erhöht und damit die Löslichkeit gesenkt wird.<sup>28</sup> Eine Anbringung von Substituenten in lateraler Position sollte dagegen die Löslichkeit fast immer positiv beeinflussen. Im Folgenden wird zunächst die Synthese eines lateral substituierten Pentacens, basierend auf dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Baukastensystem, beschrieben.

## 5.1 Pentacenderivate



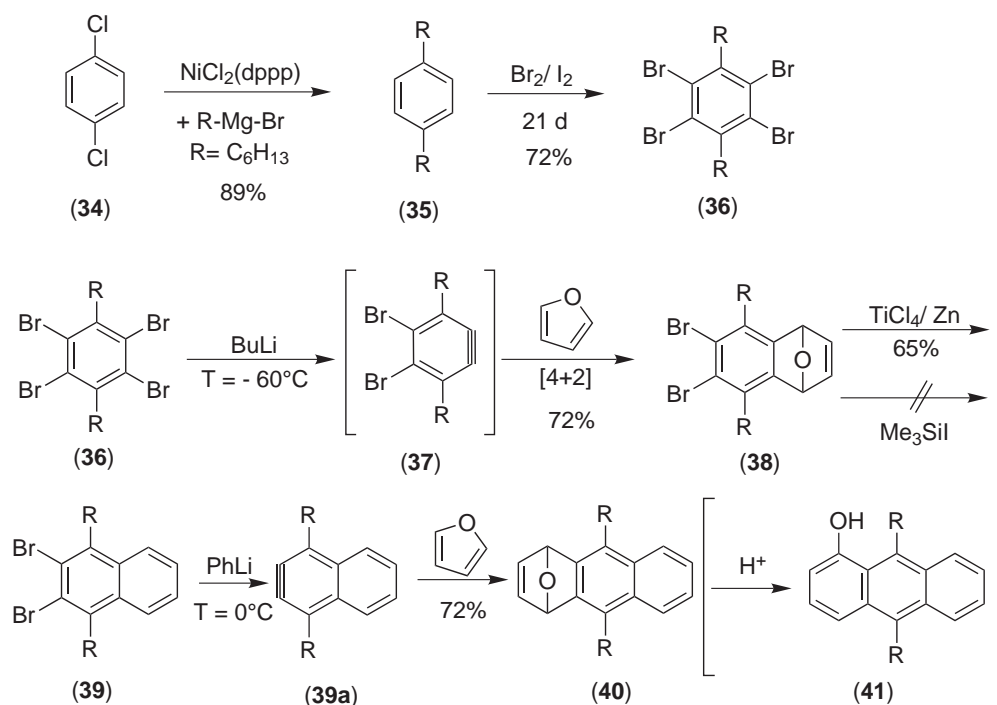
**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der geplanten Synthesestrategie zu von löslichen Pentacen-Derivaten.

Um Seitenketten-substituierte Pentacenderivate mittels der in Kapitel 4 beschriebenen Umsetzung von Benzocyclobuten<sup>66</sup> mit Dienophilen zu erhalten, bestehen zwei synthetische Möglichkeiten. Zum einen können die Seitenketten an den Benzocyclobuten-Baustein angebracht werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit das Dienophil entsprechend zu substituieren, um das gewünschte Substitutionsmuster zu realisieren. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Alkylreste, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, über das Dienophil in das Pentacen eingefügt werden. Die Synthese des substituierten Dienophils **40** wird im folgenden erläutert.

### 5.1.1 Synthese von 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexylanthracen.

Für die Synthese des gewünschten Pentacenderivates **44** musste, zusätzlich zu der schon beschriebenen Synthese von BCB **2**, zunächst das substituierte Dienophil **40** dargestellt werden. Die hierfür in Abbildung 5.3 dargestellte Syntheseroute geht von 1,4-Dichlorbenzol (**34**) aus. Dieses wurde zunächst in Gegenwart von  $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$  mit Hexylmagnesiumbromid nach Kumada in Diethylether alkyliert.<sup>101</sup> Nach destillativer Reinigung wurde 1,4-Dihexylbenzol (**35**) als ein farbloses Öl in ca. 90% Ausbeute erhalten. Das erhaltene 1,4-Dihexylbenzol (**35**) wurde daraufhin mit einem großen Überschuss Brom unter Iodkatalyse vierfach bromiert.<sup>102</sup> Hierbei wurde auf stärkere Lewisäuren als Katalysatoren verzichtet, da diese Retro-Friedel-Craft-Reaktionen und somit Umalkylierungen der Hexylseitenketten begünstigen könnten.<sup>103</sup> Um unter diesen relativ »milden« Reaktionsbedingungen eine weitgehend vollständige vierfache Bromierung des Aromaten zu erhalten, wurde eine Reaktionszeit von drei Wochen gewählt. Durch die Zugabe von 2 N KOH-Lösung wurde danach überschüssiges Brom vernichtet und das Produkt mit Diethylether in die organische Phase überführt. Nach Phasentrennung und Waschen mit Wasser wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus großen Mengen Ethanol umkristallisiert. Hierbei wurde 1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-dihexylbenzol (**36**) als weiße Nadeln in 72% Ausbeute erhalten.

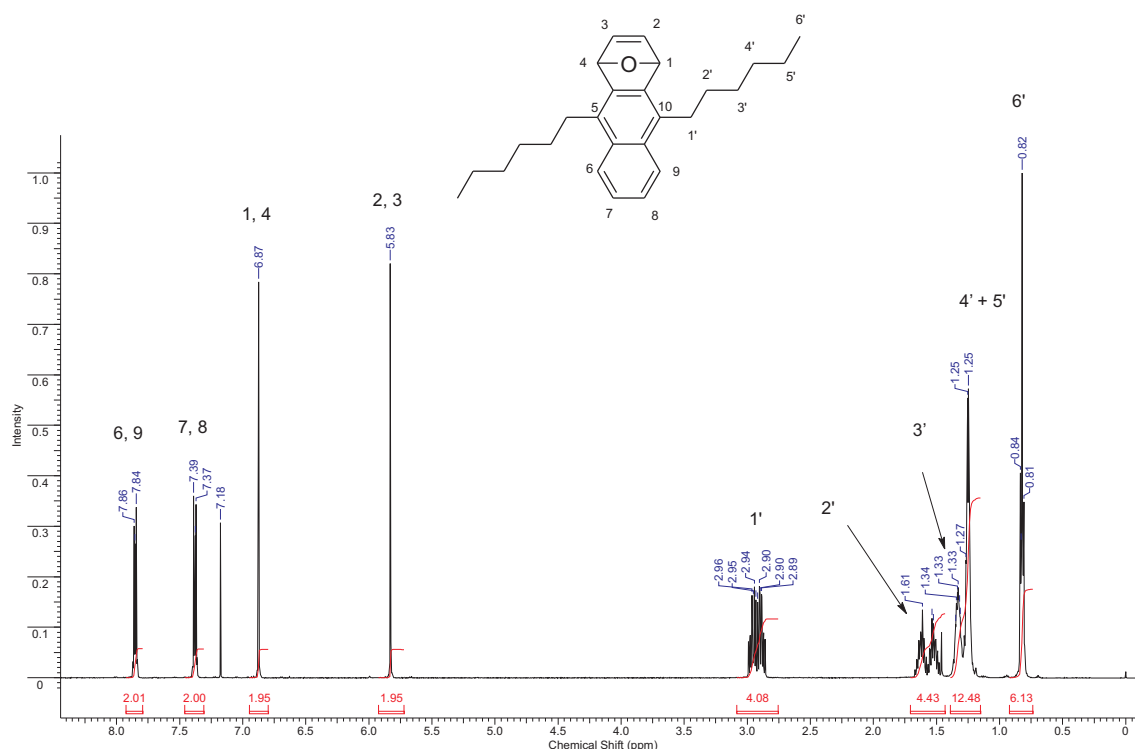
**36** wurde danach mit 1.1 eq. *n*-Buli in einer großen Menge abs. Toluol in Gegenwart von Furan bei einer Temperatur von ca.  $-60^\circ\text{C}$  umgesetzt. Hierbei entsteht über einen Halogen-Metall Austausch,<sup>104</sup> gefolgt von einer Eliminierung von LiBr, intermediär ein hochreaktives »Arin« **37**. Dieses Zwischenprodukt reagiert sofort in einer [4+2] Cycloaddition mit Furan



**Abbildung 5.3:** Synthese von 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexyl-anthracen (»Anthracen-Endoxid«) (40.)

zu dem gewünschten Naphthalinderivat 38. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Monoadditionsprodukt 38 zu erhalten, erwies es sich als zwingend, auf eine sehr genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen zu achten: Furan muss als Reaktionspartner in einem großen Überschuss vorliegen, um das entstehende »Arin« 37 sofort abzufangen. Dadurch können mögliche Nebenreaktionen minimiert werden. Darüberhinaus ist auf eine genaue Einhaltung der Reaktionstemperatur zu achten. Diese muss in einem Bereich von  $-65^\circ\text{C}$  bis ca.  $-35^\circ\text{C}$  liegen. Eine weitere Absenkung der Temperatur führte zu einem Ausfallen des Eduktes und somit zu einer Nichtumsetzung des Tetrabromderivates 36. Eine höhere Reaktionstemperatur als ca.  $-35^\circ\text{C}$  führte hingegen zu einer zweifachen Diels-Alder-Reaktion, so dass man anstelle des gewünschten Naphthalinderivates 38 das entsprechende Anthracenderivat erhielt. Überschüssiges Butyllithium wurde nach vier Stunden mit Methanol vernichtet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine Umkristallisation aus Ethanol ergab 2,3-Dibrom-5,8-epoxy-5,8-dihydro-1,4-dihexyl-naphthalin (38) in 72% Ausbeute.

Um die gewünschte Zielverbindung 40 zu erhalten, wurde in einem weiteren Schritt Verbindung 38 einer Deoxygenierung unterzogen. Hierfür wurde zunächst unter einer Schutzgasatmosphäre aus  $\text{TiCl}_4$  und Zink-Staub in THF - analog zu einer McMurry Reaktion - niedervalentes Titan erzeugt.<sup>105,106</sup> Eine weitere Möglichkeit niedervalentes Titan zu erhalten, besteht in der Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$  als Reduktionsmittel in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$ .<sup>107</sup> Diese »heterogene«, niedervalente Titan-Verbindung wurde daraufhin mit dem zuvor erhaltenen 38 unter Rückfluß umgesetzt, wobei formal pro Eduktmolekül ein Molekül Wasser abgespalten wird. Der bei der Reaktion gebildete metallische Niederschlag wurde im



**Abbildung 5.4:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexylanthracen (**40**), aufgenommen in deuterio-Chloroform

Anschluss mit Salzsäure aufgelöst und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Eine komplette Auflösung des Metallschlammes erwies sich dabei als sehr wichtig, da darin ein Großteil des Produktes eingeschlossen war. Nach Entfernung des organischen Lösungsmittels im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wobei 2,3-Dibrom-1,4-dihexyl-naphthalin (**39**) als weißer Feststoff in 65% Ausbeute erhalten wurde. Eine anschließende Charakterisierung mittels EI-Massenspektrometrie und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie belegte die Konstitution und die hohe Reinheit des erhaltenen Stoffes.

Zusätzlich zu der hier aufgeführten Deoxygenierung mit niedervalentem Titan besteht prinzipiell auch die Möglichkeit der Aromatisierung von Endoxiden mit Hilfe von Trimethylsilyliodid.<sup>108</sup> Hierbei wurde jedoch niemals das gewünschte Naphthalinderivat, sondern ausschließlich das entsprechende Naphtholderivat erhalten. Von weiteren Versuchen mit dieser Variante der Reaktionsführung wurde deshalb abgesehen.

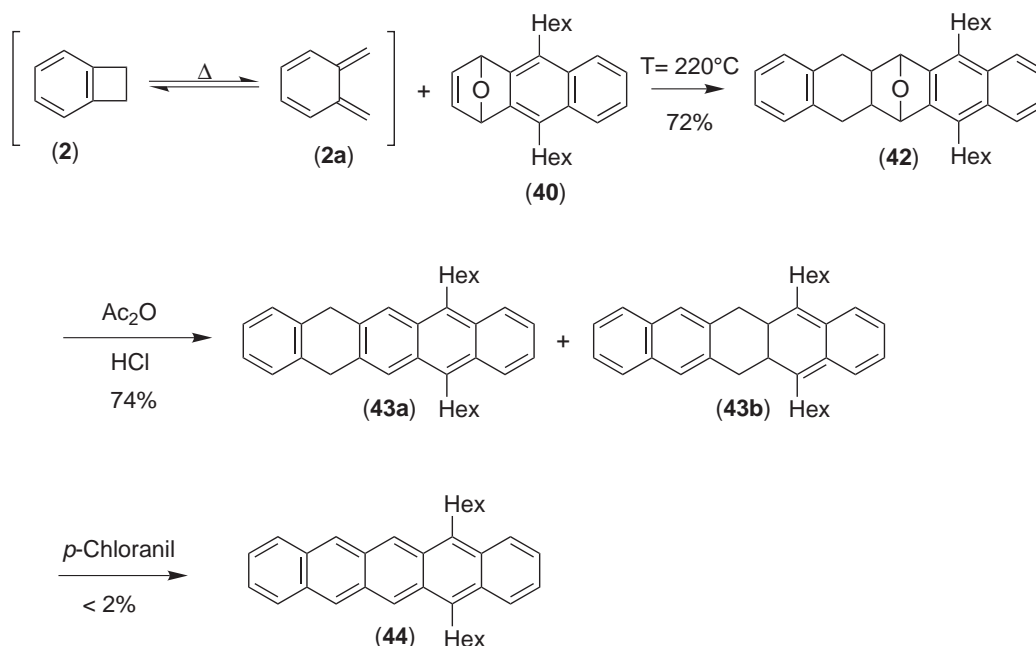
Das erhaltene 2,3-Dibrom-1,4-dihexylnaphthalin (**39**) wurde anschließend in einem Gemisch aus Diethylether und Furan gelöst und bei 0 °C mit einem Überschuss Phenyllithium versetzt.<sup>109</sup> Hierbei bildete sich wiederum das entsprechende Arin **39a**, welches sofort mit Furan reagierte, wobei sich das gewünschte »Anthracen-Enoxid« **40** bildete. Überschüssiges Phenyllithium wurde mit Methanol vernichtet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch über Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 3) als stationäre Phase mit einem Toluol/ Hexan-Gradienten (2:1 → 1:1) als mobiler Phase gereinigt. Hierbei wurde **40** in 72% Ausbeute erhalten. Eine analoge Reinigung mit Kiesel-

gel als stationäre Phase führte nicht zum Erfolg. Hierbei öffnete sich - katalysiert durch das saure Kieselgel - die Etherbrücke, so dass sich ein Anthracenolderivat **41** bildete.

Die Charakterisierung von **40** erfolgte mit ein- und zwei-dimensionaler NMR-Spektroskopie. Abbildung 5.4 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexylanthracen (**40**) in  $\text{CDCl}_3$ . Im Bereich von  $\delta = 0,8$  ppm bis ca. 3 ppm sind die Signale für die Hexylseitenketten zu erkennen. Sehr interessant hierbei sind die Kopplungsmuster der Protonen in 1' und 2' Position. Diese weisen darauf hin, dass die Methylen-Gruppen an diesen Positionen - aufgrund einer eingeschränkten Rotation der Hexylseitenketten - diastereotop sind. Das Singulett bei ca. 5,8 ppm entspricht den olefinischen Protonen in 2 und 3 Position, während die Absorption bei ca. 6,9 ppm den Protonen an der Sauerstoffbrücke zuzuordnen sind. Die verbleibenden Signale bei 7,4 ppm und 7,8 ppm weisen das typische Kopplungsmuster für ein aromatisches AA' BB'-Spin-System auf und entsprechen den Protonen in den Positionen 7,8 und 6,9. Im folgenden Kapitel wird mit der Synthese von Dihexylpentacen, ausgehend von **40** fortgefahren.



### 5.1.2 Synthese von Dihexylpentacen



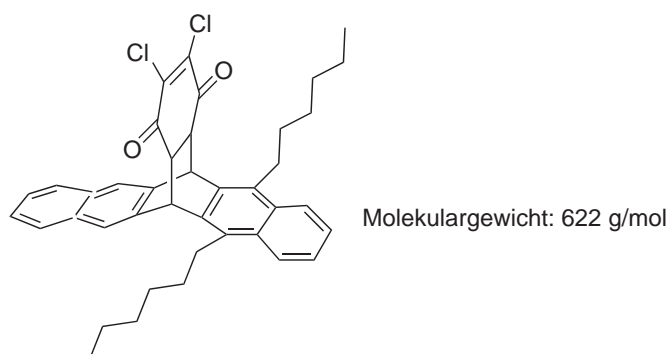
**Abbildung 5.5:** Synthese von Dihexyl-pentacen

Um das Pentacenderivat **44** zu erhalten, wurde im folgenden das gemäß obiger Beschreibung dargestellte »Anthracen-Enoxid« **40** mit Benzocyclobuten (**2**) in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt (vgl. Abb. 5.5). Hierfür wurden beide Reaktanten, gelöst in Toluol, in einem Autoklaven für 16 Stunden auf  $220^\circ\text{C}$  erhitzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde daraufhin im Vakuum eingengt und der verbleibende ölige Rückstand aufgrund seiner geringen Kristallisationsneigung säulenchromatographisch mit basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 3) als stationärer Phase und einem Toluol/Hexan-Gradienten (2:1  $\rightarrow$  1:1) als mobiler Phase gereinigt. Hierbei wurde ein gelber, kristalliner Feststoff in 72% Ausbeute erhalten. Die Charakterisierung mittels ein- und zwei-dimensionaler NMR-Spektroskopie zeigte das Vorliegen von Verbindung **42** in sehr hoher Reinheit.

Um Verbindung **42** in dem folgenden Reaktionsschritt säurekatalysiert zu dehydratisieren wurde sie in Essigsäureanhydrid gelöst, mit konz.  $\text{HCl}$  versetzt und für 16 Stunden unter Rückfluß gerührt. Hierbei entstand jedoch nicht nur das gewünschte 5,14-Dihexyl-7,12-dihydropentacen (**43a**). Vielmehr lagerte sich unter diesen Bedingungen das 5,14-Dihexyl-7,12-dihydropentacen (**43a**) zum Teil in 5,14-Dihexyl-6,13-dihydropentacen (**43b**) um. Somit wurde ein Produktgemisch aus beiden Regioisomeren in 74% Ausbeute erhalten. Die genaue Charakterisierung der Isomeren erfolgte zum einen mit Hilfe von zweidimensionaler NMR-Spektroskopie, zum anderen auch mit EI-Massenspektrometrie. Hierbei ergab sich ein Verhältnis von ca. 62% für 5,14-Dihexyl-7,12-dihydropentacen (**43a**) und ca. 38% für 5,14-Dihexyl-6,13-dihydropentacen (**43b**). Diese konnten weder durch Umkristallisation noch durch Säulenchromatographie voneinander getrennt werden.

Um eine Isomerisierung der Zielverbindung **43** zu vermeiden, wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Beispielsweise wurde alternativ zu Essigsäureanhydrid ein Lösungsmittelgemisch aus Methanol, Toluol und konz. HCl verwendet. Dieses literaturbekannte Lösungsmittelgemisch weist einen niedrigeren Siedepunkt auf und sollte somit weniger zu Isomerisierungen führen. Allerdings fand unter diesen Bedingungen keine Reaktion statt. Das Edukt wurde vielmehr nahezu quantitativ zurückgewonnen. Die Ursache hierfür ist vermutlich die in diesem Falle zweiphasige Reaktionsführung, die keine Reaktion von **42** zuließ.

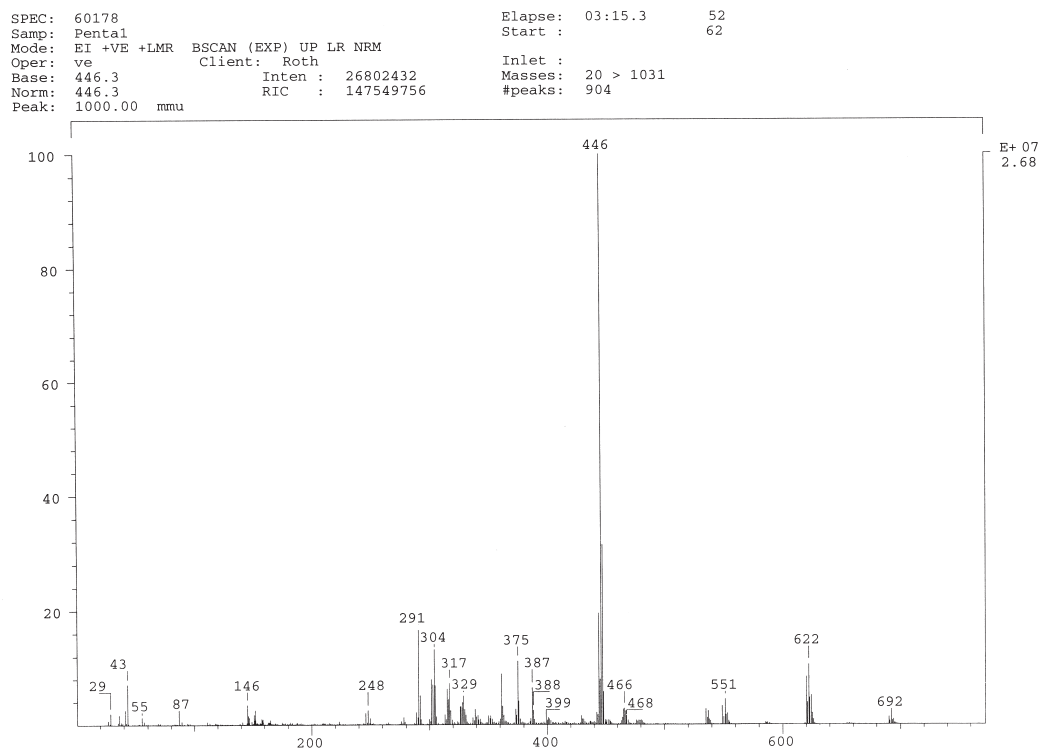
Für die abschließende oxidative Dehydrierung mit *p*-Chloranil sollte es allerdings unerheblich sein, ob man von einem Isomerengemisch ausgeht. Um dies zu prüfen, wurde das Isomerengemisch **43 a/b** mit 1.15 eq. *p*-Chloranil in abs. Toluol gelöst und für 16 Stunden auf ca. 80 °C erwärmt.<sup>76</sup> Hierbei änderte sich die Farbe der Lösung von anfänglich rot schnell zu gelb. Eine Charakterisierung des Rohproduktes mit EI-Massenspektrometrie zeigte das Vorliegen des gewünschten Massensignals in geringen Intensitäten. Das Hauptsignal (100% Intensität) wies ein *m/z*-Verhältnis von 622 auf. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine Diels-Alder-Reaktion des Pentacenderivates **44** mit *p*-Chloranil sein: Es ist bekannt, dass Pentacen mit elektronenarmen Dienophilen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion reagiert.<sup>37,38</sup> Abbildung 5.6 zeigt einen Strukturvorschlag für ein mögliches Produkt mit einem Molekulargewicht von 622 g/mol.



**Abbildung 5.6:** Mögliches Nebenprodukt bei der Synthese von **44**

Eine anschließende säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes ergab einige Milligramm einer roten, kristallinen Substanz, so dass eine Untersuchung mittels Kernresonanzspektroskopie nicht möglich war. Eine daraufhin durchgeführte Untersuchung durch EI-Massenspektrometrie zeigte dann allerdings den gewünschten Massenpeak (*m/z* = 446, ca. 100% Intensität) für 5,14-Dihexylpentacen (vgl. Abb. 5.7). Zusätzlich sind noch die Signale für die bekannten Fragmentierungen der Hexyl-Seitenketten in Benzylposition bei kleineren *m/z*-Verhältnissen zu sehen. Das Signal bei einem *m/z*-Verhältnis von 622 ist nach der Reinigung nur noch in geringen Intensitäten (10% Intensität) zu erkennen. Das gewünschte 5,14-Dihexylpentacen konnte somit, wenn auch nur in geringen Ausbeuten, dargestellt und isoliert werden. Die Löslichkeit von 5,14-Dihexylpentacen konnte durch die Anbindung der Alkylseitenketten gegenüber unsubstituiertem Pentacen stark erhöht werden.

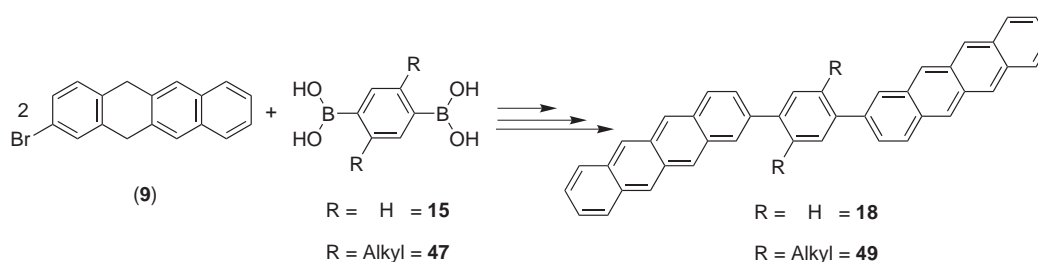
In Anbetracht der sehr aufwendigen Synthese der benötigten Vorstufen und der Tatsache dass bisher keine *n*-Alkyl-substituierten Pentacene bekannt sind (eine bekannte Aus-



**Abbildung 5.7:** EI-Massenspektrum von 5,14-Dihexylpentacen. Das Signal bei  $m/z=446$  ist das einfach geladene 5,14-Dihexylpentacen

nahme ist 6-Methylpentacen, das bei Raumtemperatur allerdings in der stabileren tautomeren Methylenform vorliegt<sup>110</sup>), musste aus den Befunden dieser Arbeit der Schluss gezogen werden, dass es mit der hier gewählten Synthesestrategie nicht möglich ist Substanzen zu erzeugen, die einen wirtschaftlichen Einsatz in elektronischen Bauelementen ermöglichen. Zudem zeigten kürzlich publizierte Arbeiten von YEATES ET AL., dass lösliche Pentacenderivate aufgrund ihrer hohen Neigung zu pericyclischen Reaktionen generell in Lösung sehr instabil sind.<sup>111</sup> Hierdurch begründet, wurde von weiteren Arbeiten zur Synthese von alkylsubstituierten Pentacenen abgesehen.

## 5.2 1,4-Di(tetracen-2yl)arylen-Derivate

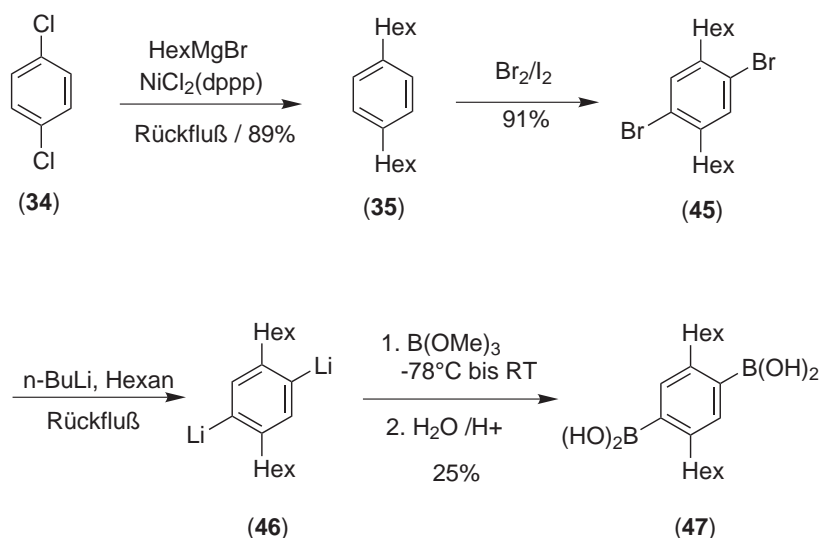


**Abbildung 5.8:** Darstellung von Seitenketten-substituierten Di-tetracenyl-arylen-Derivaten.

Eine synthetische Alternative zu dem zuvor beschriebenen substituierten Pentacenderivat stellen 1,4-Di(tetracen-2yl)arylen-Derivate dar. Diese Derivate sollten durch eine laterale Anbindung von Alkylseitenketten auch eine höhere Löslichkeit erlangen. Um Alkylseitenketten an 1,4-Di(tetracen-2yl)arylen-Derivate anzubinden, bietet es sich an, anstelle einer unsubstituierten Benzoldiboronsäure 15, ein mit Alkylseitenketten substituiertes Derivat 47 einzusetzen (vgl. Abb. 5.8). Im folgenden wird zunächst die Synthese von 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure (47) beschrieben.

### 5.2.1 Synthese von 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure

Für die Darstellung von 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure (47) geht man von Dichlorbenzol (34) als Edukt aus (vgl. Abbildung 5.9). Dieses wurde mit zwei Äquivalenten Hexylmagnesiumbromid in der Gegenwart von  $\text{Ni}(dppp)\text{Cl}_2$  nach Kumada in Diethylether umgesetzt, um Dihexylbenzol (35) zu erhalten.<sup>101</sup> Die Ausbeute nach einer destillativen Reinigung lag bei ca. 90%. Das so synthetisierte Dihexylbenzol (35) wurde daraufhin unter Lichtausschluss mit 2 eq. Brom und Iod als Katalysator im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution umgesetzt.<sup>101</sup> Hierbei wurde, wie zuvor schon erwähnt, auf stärkere Lewisäuren wie z.B.  $\text{AlBr}_3$  verzichtet, da diese Isomerisierungen der Hexylseitenketten begünstigen. Nach drei Tagen wurde die Reaktion durch die Zugabe einer 20%igen KOH-Lösung und Diethylether abgebrochen und das Rohprodukt isoliert. Eine nachfolgende Reinigung durch Umkristallisation aus Ethanol ergab 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol (45) als weiße Kristalle in



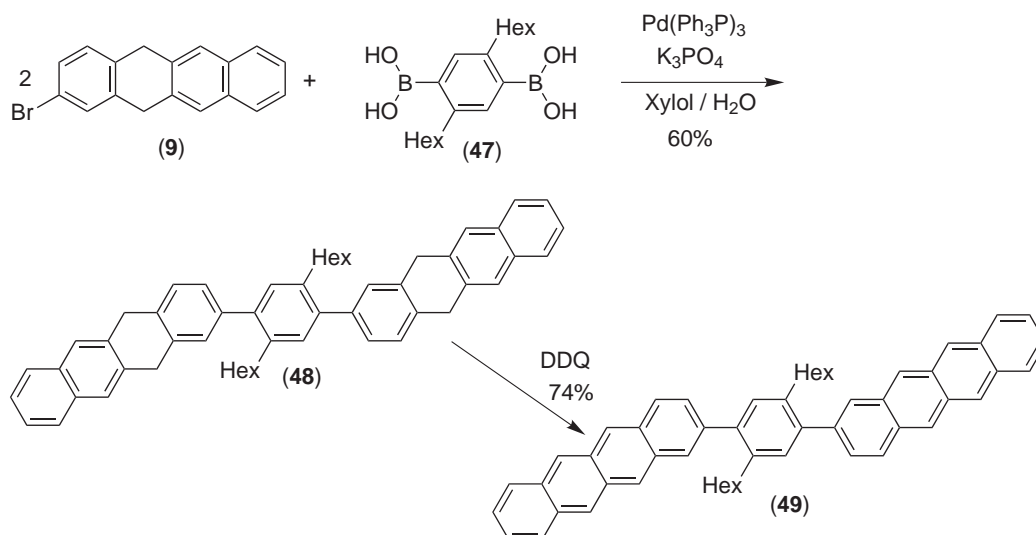
**Abbildung 5.9:** Synthese von 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure.

91% Ausbeute. Eine Analyse durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie belegte die Struktur und Reinheit des Produktes. In der folgenden Umsetzung wurde 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol (45) in *n*-Hexan gelöst, in der Siedehitze mit einem Überschuss *n*-BuLi unter Halogen-Metall-Austausch zweifach lithiiert und die erhaltene metallierte Spezies 46 bei -78 °C mit Trimethylborat umgesetzt. Nach einer sauren Hydrolyse wurde so 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure (47) in 25% Ausbeute erhalten. Die Konstitution und Reinheit von 47 wurde mit Hilfe von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie belegt. Ausgehend von 47 konnten nun die weiteren Synthesen zur Darstellung von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-dihexylbenzol vollzogen werden (49).

### 5.2.2 Synthese von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-dihexylbenzol

In Abbildung 5.10 ist das Syntheschema für die Darstellung von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-dihexylbenzol (49) aufgeführt. Bei dem ersten Schritt, eine Suzuki-Kupplung von 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure (47) mit 2 Äquivalenten 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) in einem zweiphasigen Xylol/Wasser-Gemisch wurde K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Base und Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium[0] als Katalysator verwendet. Um das Palladium nach beendeter Reaktion aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, wurde die organische Phase mehrmals mit 2 M HCl gewaschen und im Vakuum eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Anschluss durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt, wobei man 2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-1,4-dihexylbenzol (48) als hellgelben, kristallinen Feststoff in 60% Ausbeute erhielt. Die Charakterisierung der Substanz erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie.

Um zu der gewünschten Zielverbindung 49 zu gelangen, wurde in einem letzten Reaktionsschritt das zuvor erhaltene 2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-1,4-dihexylbenzol (48) mit DDQ oxidativ dehydriert. So sollte das komplett aromatische 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-

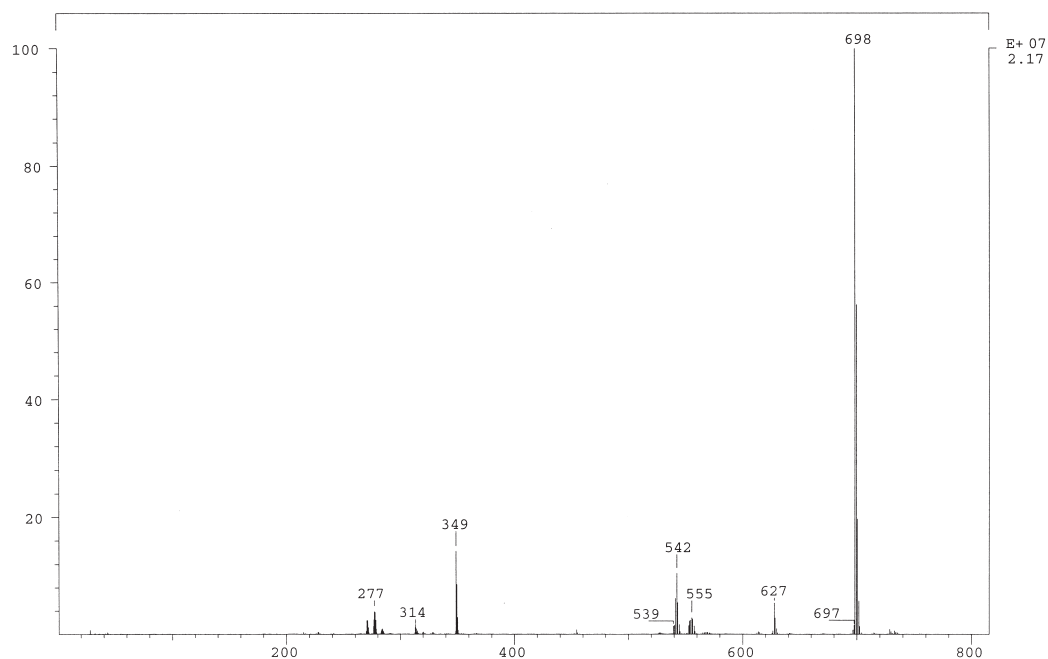


**Abbildung 5.10:** Darstellung von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-dihexyl-benzol. Der erste Schritt stellt eine Palladium katalysierte Suzuki-Kupplung dar, die zweite Reaktion ist eine oxidative Dehydrierung mit DDQ.

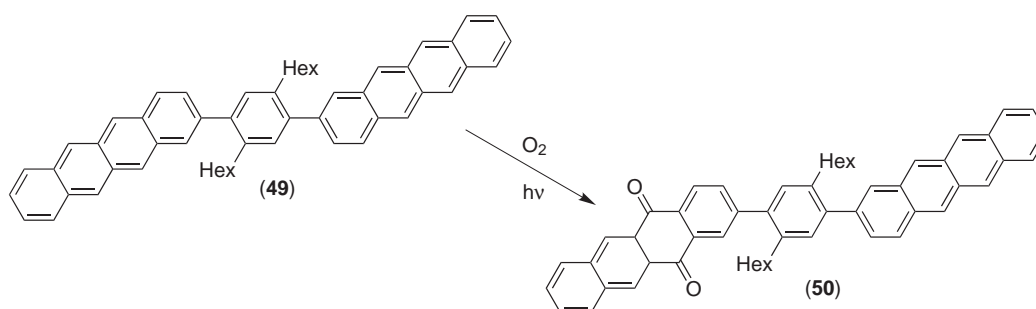
dihexylbenzol (**49**) erhalten werden. Das Rohprodukt wurde isoliert und unter einer Schutzgasatmosphäre aus Toluol umkristallisiert. Dies ergab einen gelb-orangen Feststoff. Die Löslichkeit konnte gegenüber der unsubstituierten Verbindung **18** drastisch erhöht werden. Sie erwies sich allerdings als immer noch nicht hoch genug um die Reinheit mittels quantitativer NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Die Charakterisierung erfolgte daraufhin durch EI- und auch durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Sie ergab, dass das gewünschte Produkt in 78% Ausbeute und sehr hoher Reinheit erhalten wurde. Abbildung 5.11 zeigt hierfür ein repräsentatives EI-Massenspektrum. Das Hauptsignal ( $\text{M}^+$ ) bei einem  $m/z$ -Verhältnis von 698 (berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{50}$ : 698,4) repräsentiert das einfach geladene Zielmolekül. Das Signal mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 349 stellt das entsprechend zweifach geladene Molekulation dar. Auffällig ist die sehr geringe Fragmentierung der Hexylseitenketten ( $m/z = 627, 555, 542$ ), die darauf hindeutet, dass sich die Verbindung sehr gut ionisieren lässt.

Abschließend muss erwähnt werden, dass eine sehr hohe Reinheit von **49** nur zu erhalten ist, wenn bei der Aufarbeitung sehr zügig und unter weitgehendem Sauerstoff- und Lichtausschluss gearbeitet wird. Die erhaltenen Derivate neigen in Lösung sehr stark zur Photo-Oxidation, wobei sich die entsprechenden chinoiden Verbindungen (**50**) bilden (siehe Abbildung 5.12). Dies konnte durch Analyse mehrerer Proben mittels MALDI-TOF- und EI-Massenspektrometrie gezeigt werden.

Die hier erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Oxidationsempfindlichkeit sind in Übereinstimmung mit Arbeiten von A. MALIAKAL, H. KATZ UND T. SIEGRIST.<sup>112</sup> Die Autoren zeigten in einer sehr interessanten Arbeit, dass Oligoacen-Derivate in Lösung gegenüber Photo-Oxidationen sehr instabil sind. Die photochemische Stabilität von Oligoacenen im Festkörper ist allerdings wesentlich höher, womit auch das Fehlen jeglicher Oxidationsprodukte bei den zuvor in dieser Arbeit beschriebenen, unsubstituierten und nahezu unlöslichen Verbindungen zu erklären ist. Diese zeigten auch als Rohprodukte keinerlei detektier-



**Abbildung 5.11:** El-Massenspektrum von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-dihexylbenzol.



**Abbildung 5.12:** Reaktionsschema für die Photooxidation von 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-1,4-dihexylbenzol (**49**) zum chinoiden System **50**.

bare Oxidation.

Substituierte Oligoacene stellen bis dato eine sehr wenig untersuchte Stoffklasse dar. Dementsprechend sind auch nur sehr wenige Synthesen für die Darstellung von seitenketten-substituierten Oligoacenen bekannt.<sup>99</sup> Der Grund hierfür liegt in der sehr schwierigen synthetischen Zugänglichkeit dieser Verbindungsklasse. So war auch das Ziel im Rahmen dieses Kapitels sehr hoch gesteckt. Das zeigte sich insbesondere bei der Synthese von 5,14-Dihexylpentacen (**44**). Diese neue Verbindung konnte in einer synthetisch sehr eleganten und anspruchsvollen multi-step-Route erhalten werden. Die jeweiligen Zwischenstufen konnten durch sehr intensive Optimierungen der Reaktionsbedingungen in hohen Reinheiten und guten Ausbeuten dargestellt werden. Einzig die letzte Stufe lieferte keine befriedigende Ausbeute. Durch die Verwendung nicht-chinoider Dehydrierungsmittel zur Vermeidung von Diels-Alder-Nebenreaktionen sollte es allerdings möglich sein, auch diesen letzten synthetischen Schritt weiter zu optimieren.

Zusätzlich zu dem oben beschriebenen Pentacenderivat wurde auch ein seitenkettensubstituiertes Di-tetracenyl-arylen-Derivat auf der Basis der in Kapitel 4.5 entwickelten Synthese hergestellt. Die Syntheseroute für die Darstellung von 2,5-Bis(tetracenyl)-1,4-dihexylbenzol (**49**) ist ein vollständig neuer Weg für die Herstellung von derartigen Derivaten. Sie erlaubt es erstmalig, solche Derivate in großen Mengen und einer sehr hohen Reinheit darzustellen. Die Löslichkeit konnte gegenüber den unsubstituierten Verbindungen stark erhöht werden. Durch die Anbindung von verzweigten Seitenketten anstelle von Hexylseitenketten sollte es darüberhinaus möglich sein, die Löslichkeit noch einmal zu erhöhen.

Für weitere Arbeiten bieten sich Variationen des mittleren aromatischen Verbindungsbausteines an. Durch gezielte strukturelle Modifikationen der Moleküle ist es möglich, die physikalischen Eigenschaften der Materialien gezielt zu beeinflussen und sie somit hinsichtlich ihrer Anwendungen in O-FETs aber auch in O-LEDs weiterhin zu optimieren.



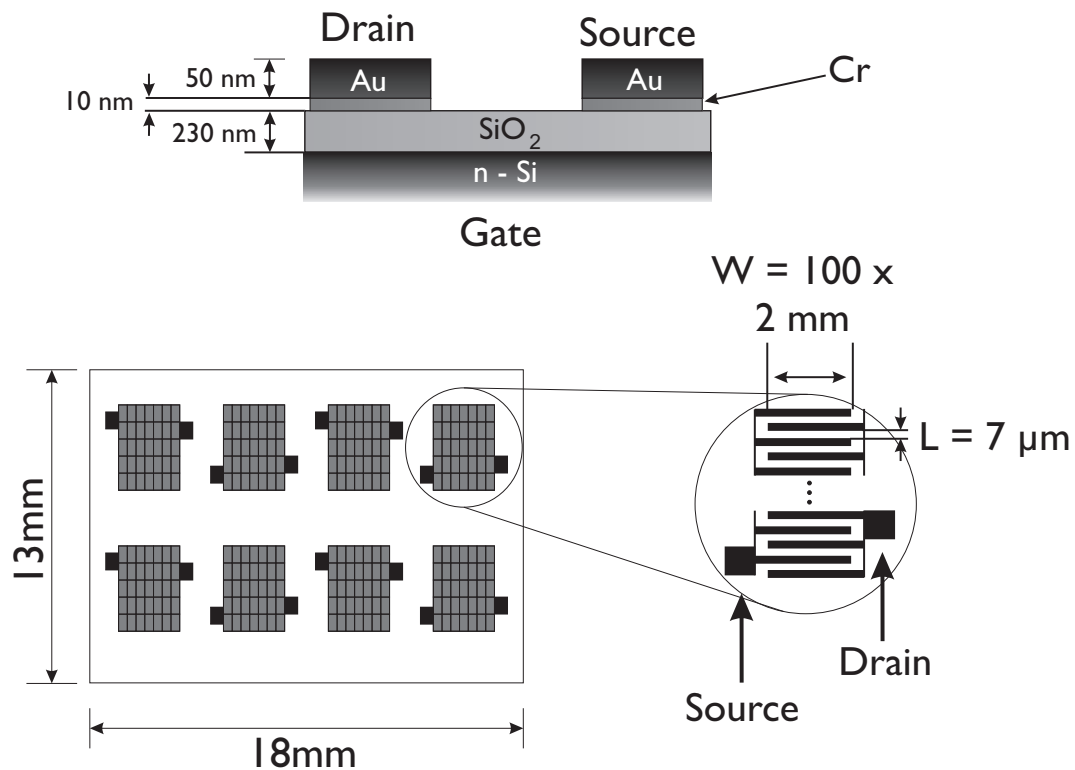
## 6 Probenpräparation und Charakterisierung

Zusätzlich zu der Synthese der zuvor diskutierten organischen Verbindungen war es eine weitere Aufgabenstellung im Rahmen dieser Arbeit, deren elektronischen Materialeigenschaften zu charakterisieren. Im Folgenden wird daher die Präparation und Charakterisierung organischer Feldeffekttransistoren aus den zuvor dargestellten Verbindungen beschrieben. Hierbei wird auf die Präparation und Geometrie der verwendeten Substrate, die Abscheidung des organischen Halbleiters und schließlich dessen Charakterisierung im Bauelement eingegangen.

### 6.1 Substrate

Für die Herstellung der O-FETs wurden generell Bottom-Gate-Strukturen verwendet, die im Fachbereich Halbleitertechnik der TU-Darmstadt produziert wurden. Hierfür wurde auf einem hoch n-dotierten Silicium-Wafer (drei Zoll), der zugleich die Gate-Elektrode darstellt, thermisch Siliciumdioxid aufgewachsen. Das  $\text{SiO}_2$  stellt den Isolator dar, der eine Schichtdicke von 230 nm aufweist. Auf die Oxidschicht wurde eine dünne Chromschicht (10 nm) aufgebracht, um eine verbesserte Haftung des daraufhin abgeschiedenen Goldes (50 nm) zu gewährleisten.

Die Source- und Drain-Elektroden wurden im Anschluss aus der Gold-Schicht heraus photolithographisch strukturiert, wobei die Elektroden eine fingerförmige Kammstruktur (engl.: interdigitated) aufwiesen. Ein typischer Transistor bestand aus jeweils 50 Fingern für Source- und Drain-Elektroden, so dass sich bei einer Kanalbreite von 2 mm für einen einzelnen Finger eine Gesamtkanalbreite von 2 cm für den kompletten Transistor ergab. Die Kanallänge beträgt 7 bzw. 14  $\mu\text{m}$  (siehe Abbildung 6.1). Ein Silicium-Wafer wurde in 9 Substrate unterteilt, die wiederum je 8 Transistorstrukturen aufwiesen, so dass ein Wafer 72 Transistoren ergab. Vor der Fertigung eines O-FETs durch die Aufbringung der Organik wurden diese Substrate in Aceton bzw. Ethanol vorgereinigt und anschließend fünf Minuten in einer »Piranha«-Lösung (70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) geätzt, um organische Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Dies ermöglicht eine bessere Ladungsträgerinjektion an den Goldelektroden.<sup>113</sup> Sollten vor dem Aufbringen der jeweiligen organischen Halbleiter die so erzeugten Oberflächen zusätzlich noch silanisieren werden,<sup>49</sup> wurden die Substrate einer Ozonierung unterzogen und im Anschluss mit deionisiertem Wasser gewaschen. So sollte eine maximale Belegung der Oberfläche mit Si-OH Gruppen gewährleistet werden. Daraufhin wurden die Substrate in eine Glove-Box überführt und die Silanisierungsreagenzien mit

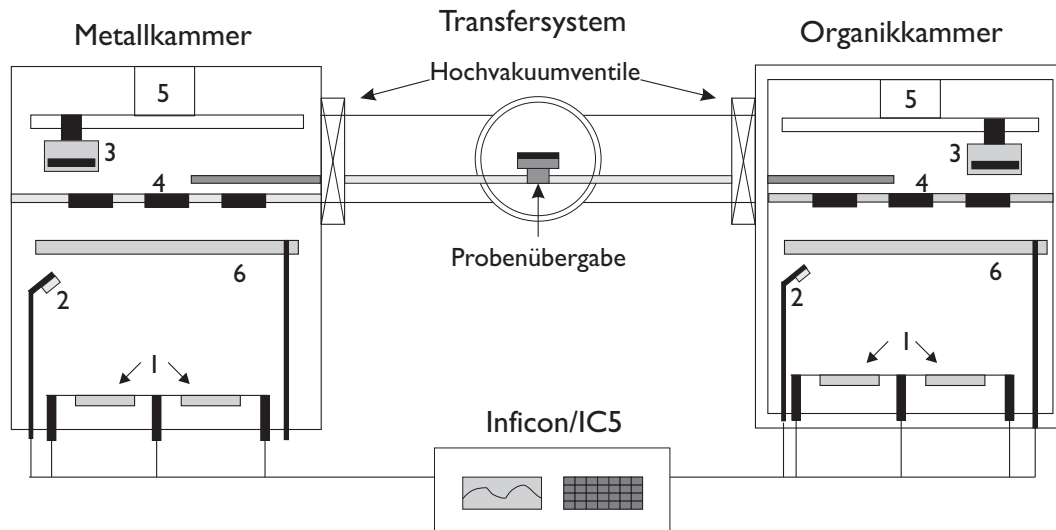


**Abbildung 6.1:** Aufbau und Geometrie der verwendeten Substrate

einer Eppendorff-Pipette aufgebracht. Überschüssige Silanisierungsreagenzien wurden mittels Spincoating entfernt, und das Substrat mit Aceton gewaschen.

## 6.2 Schichtherstellung

Für die Herstellung eines organischen Feldeffekttransistors benötigt man Schichtdicken des organischen Halbleiters in einem Bereich von 20–100 nm. Hierfür wurden die Transistor-substrate in eine PVD-Kammer (*Balzers BAK 640*) überführt und in einem Hochvakuum von  $1 \times 10^{-6}$  mbar mit den niedermolekularen Substanzen bedampft (siehe Abbildung 6.2). Über ein Transfersystem ist diese Kammer mit einer zweiten Kammer (*Balzers BAK 600*) verbunden, in der Metalle und Alkalimetalle aufgedampft werden können. Die Proben können mittels eines Load/Lock-Systems in den Transfertunnel überführt werden, von wo aus sie in die nächste Kammer gebracht werden können. Die einzelnen Bedampfungskammern weisen wiederum Verschiebeeinheiten auf, die das Substrat aus dem Tunnel übernehmen und an die gewünschte Position in der Dampfkammer zum Bedampfen bringen. Eine Trennung der Dampfkammern ist vonnöten, da die organischen Substanzen und die Metalle stark unterschiedliche Sublimationstemperaturen aufweisen. Die Sublimation der Metalle findet, im Gegensatz zu den organischen Verbindungen ( $T_{\text{sub}}$ : 200–300 °C), bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1000 °C) statt. Bei diesen Bedingungen könnte es zu einer Resublimation von organischen Substanzen kommen, die sich von vorherigen Versuchen an der Kammer-



**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung der Sublimationskammern. Hierbei sind:  
 (1) Verdampfungsquellen, (2) Schwingquarze, (3) Proben und Maskenhalter, (4) Schattenmasken, (5) das x-y Positionierungssystem sowie (6) der Shutter.

wand befinden. Die Folge hiervon wäre eine Verunreinigung des Halbleiterbauelementes durch Fremdsubstanzen, welche die Messergebnisse verfälschen würde.

Jede der beiden Kammern weist sechs resistiv beheizte Verdampfungsschiffchen aus Molybdän bzw. Wolfram auf, die durch Abschirmungen voneinander getrennt sind. Die zu verdampfende Probe wird durch einen regelbaren Shutter von den Verdampfungsschiffchen abgeschirmt. Während des Verdampfungsprozesses kann das Substrat in Rotation versetzt werden, um eine möglichst hohe Homogenität der organischen Schicht zu erhalten. Das Einbringen von Schattenmasken zwischen Probe und Verdampfungsquelle ermöglicht zudem eine Strukturierung der Halbleiterbauelemente, so dass hiermit z.B. das Aufbringen von Goldelektroden möglich ist. Die Aufdampfrate der organischen Substanzen lag zumeist im Bereich von  $1 \text{ Å/s}$  bis ca.  $10 \text{ Å/s}$ , die der Metalle bei  $1\text{--}2 \text{ Å/s}$ . Die Überwachung der Dampfrate mit Hilfe von Schwingquarzen und die Spannungsregelung der Sublimationsquellen wurden mit einem Prozesssteuergerät (*Leybold, Inficon IC5*) durchgeführt.

## 6.3 Bauteilcharakterisierung

Die hergestellten Feldeffekttransistoren wurden mit einer Reihe von Untersuchungsmethoden charakterisiert. Zum einen wurden die organischen Halbleiter hinsichtlich der Lage ihrer Grenzorbitale bzw. der Größe der Bandlücke analysiert. Dies geschah sowohl mittels optischer Spektroskopie, als auch unter Nutzung von Photoelektronenspektroskopie. Zum anderen stand die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der hergestellten Transistoren im Fokus des Interesses. Zusätzlich hierzu wurden an einigen Proben Strukturparameter mittels Röntgendiffraktometrie sowie durch AFM-Messungen bestimmt.

### 6.3.1 Elektrische Charakterisierung

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der Qualität von organischen Feldeffekttransistoren stellt die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien dar. Zur Aufnahme der Kennlinien wurde ein *Hewlett Packard Semiconductor Parameteranalysator* (HP 4155 A) verwendet. Dieser verfügt über vier unabhängige Spannungsquellen und Messeinheiten und weist eine Auflösung bis in den Pikoamperebereich auf. Hierfür wurden die Transistoren unter einer inerten Atmosphäre in eine Glove-box ( $N_2$ -Atmosphäre) überführt und anschließend in eine spezielle Messvorrichtung eingebaut. Hierbei wird das Transistorsubstrat auf einen kontaktierten Kupferblock gelegt, der den Kontakt zur Gate-Elektrode darstellt. Zwei bewegliche Federkontakte ermöglichen die Kontaktierung der Source- und Drain-Elektroden. Mit diesem Aufbau ist es möglich, die organischen Feldeffekttransistoren hinsichtlich der elektronischen Charakteristika zu untersuchen.

### 6.3.2 Röntgenbeugung

Zur Bestimmung der Strukturparameter der organischen Schichten wurden Röntgenbeugungsexperimente an einzelnen Proben durchgeführt. Hierfür wurde ein Vierkreis-Röntgendiffraktometer der Firma Seifert (PTS XRD 3003) benutzt. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Zur Bestimmung der Netzebenenabstände wurden die Beugungsbilder mit Hilfe der Bragg-Gleichung ausgewertet:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (6.1)$$

Hierbei entspricht  $n$  der Ordnung der Interferenz,  $\lambda$  der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und  $\Theta$  dem Winkel des einfallenden Röntgenstrahls relativ zu der Substratoberfläche.

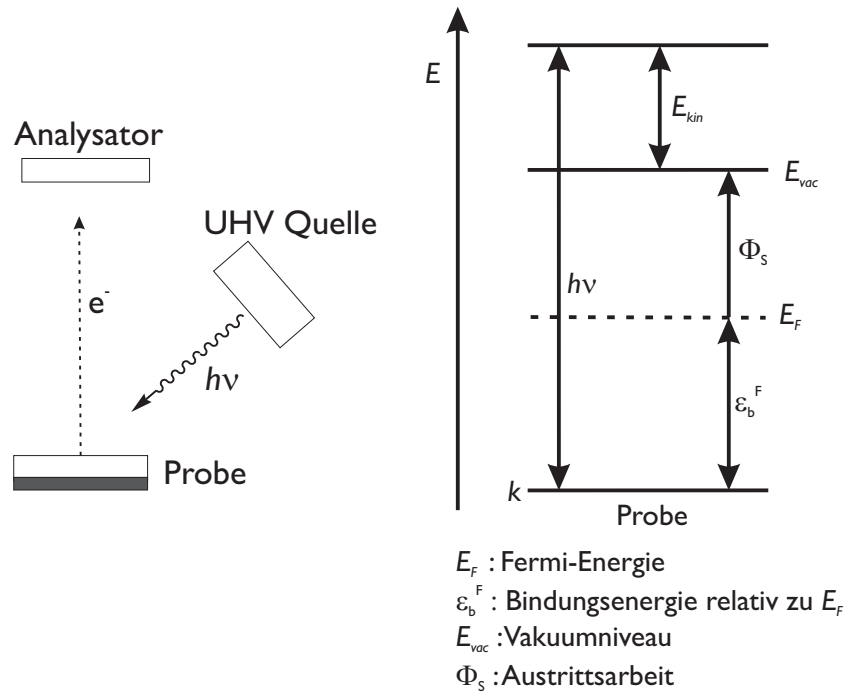
### 6.3.3 Bestimmung der Grenzorbitalenergielagen

Die Lage der Grenzorbitale ist eine wichtige Größe in der organischen Elektronik. Sie beeinflusst die Ladungsträgerinjektion von den Source- und Drain-Elektroden in den organischen Halbleiter und ist somit für Kontaktwiderstände verantwortlich (siehe Abbildung 2.6). Für die Bestimmung der Energielagen stehen eine Reihe von Messmethoden zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die HOMO-Lagen mittels Photoelektronen-Spektroskopie bestimmt.<sup>114,115</sup>

#### Photoelektronen-Spektroskopie

Je nach Anregungsenergie der Strahlungsquelle lässt sich zwischen zwei Arten der Photoelektronen-Spektroskopie unterscheiden. Dies sind:

- XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), Anregungsenergie:  $h\nu \approx 200\text{--}2000\text{ eV}$
- UPS (Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy), Anregungsenergie:  $h\nu \approx 5\text{--}41\text{ eV}$



**Abbildung 6.3:** Linke Abbildung: Schematischer Aufbau eines Spektrometers für die UPS/XPS. Rechts: Energieschema von Emission und Detektion eines Photoelektrons

Mit Hilfe der XPS lassen sich infolge der hohen Strahlungsenergie innere Rumpfniveaus von Atomen untersuchen. Die Energie bei der UPS ist dagegen geeignet, die Bindungsenergien von Molekülen zu bestimmen. Die Eindringtiefe liegt bei der Photoelektronen-Spektroskopie in einem Bereich von ca. 5 bis 30 Å. Das entspricht etwa zwei bis fünfzehn Atomlagen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mittels UPS durchgeführt, da man dadurch Informationen über die HOMO-Lagen der organischen Halbleiter erhält. Der linke Teil der Abbildung 6.3 zeigt den schematischen Aufbau eines Photoelektronenspektrometers.

Der zugrunde liegende physikalische Prozess bei der Photoelektronen-Spektroskopie beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt: Durch Bestrahlung einer Probe im Ultra-hochvakuum, wobei die Strahlungsenergie » $E=h\nu$ « größer sein muss als die Austrittsarbeit » $\Phi$ « der zu untersuchenden Elektronen, werden diese Elektronen aus oberflächennahen Molekülen herausgeschlagen und in einem Photoelektronenspektrometer energiedispersiv detektiert. Durch ein Auftragen der Zählrate gegen die kinetische Energie der Elektronen erhält man das entsprechende Spektrum. In der Regel wird zunächst die kinetische Energie in die Bindungsenergie der Elektronen relativ zu dem Fermi-niveau des Substrates umgerechnet. Abbildung 6.3 zeigt ein Energieschema der Emission und Detektion eines Photoelektrons. Hierbei ist » $E_F$ « die Fermienergie, » $E_{vac}$ « das Vakuumniveau, » $\varepsilon_b^F$ « die Bindungsenergie relativ zu  $E_F$  und » $\Phi_s$ « die Austrittsarbeit. Aus der Darstellung ergibt sich für die kinetische Energie eines Photoelektrons:

$$E_{kin} = h\nu - \varepsilon_b^F - \Phi_s \quad (6.2)$$

Bei organischen Halbleitern ist der am höchsten besetzte Zustand die HOMO-Energie. Diese ist gleich der Ionisierungsenergie und lässt sich gemäß Gleichung 6.3 bestimmen.

$$E_{HOMO} = E_{vac} - \varepsilon_B^F - \Phi_s \quad (6.3)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es nun möglich, die HOMO-Lagen der organischen Halbleiter aus einem Photoelektronen-Spektrum zu bestimmen.

## 7 Spektroskopische Charakterisierung

Die energetische Lage der Grenzorbitale (*HOMO*, *LUMO*) organischer Moleküle ist eine sehr wichtige Größe in der organischen Elektronik, da diese die Effizienz des Ladungsträgertransfers zwischen den Elektroden und dem organischen Halbleiter und somit dessen Leistungsfähigkeit maßgeblich mitbestimmt. In diesem Abschnitt werden die neu synthetisierten Tetracenderivate hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften beschrieben und mit dem Tetracen-Grundkörper verglichen. Hieraus lassen sich interessante Ableitungen hinsichtlich der Lage der Grenzorbitale, dem Packungsverhalten der Substanzen im Festkörper sowie über die Delokalisierung der Ladungsträger machen.

Für eine optische Charakterisierung mussten die weitgehend unlöslichen Tetracenderivate mittels Vakuumsublimation auf Quarzsubstraten abgeschieden werden, so dass die Verbindungen daraufhin im Festkörper vermessen werden konnten. Dies geschah parallel zu der Herstellung der organischen Feldeffekt-Transistoren, um stets für zu vergleichende Proben analoge Präparationsbedingungen zu gewährleisten. Für die UPS wurden die Substanzen auf ein leitfähiges  $\text{SnO}_2$ -Substrat abgeschieden. Das leitfähige Substrat ist hierbei von Nöten, um ein Aufladen der Proben während der Messungen zu vermeiden, was die Messergebnisse verfälschen würde.

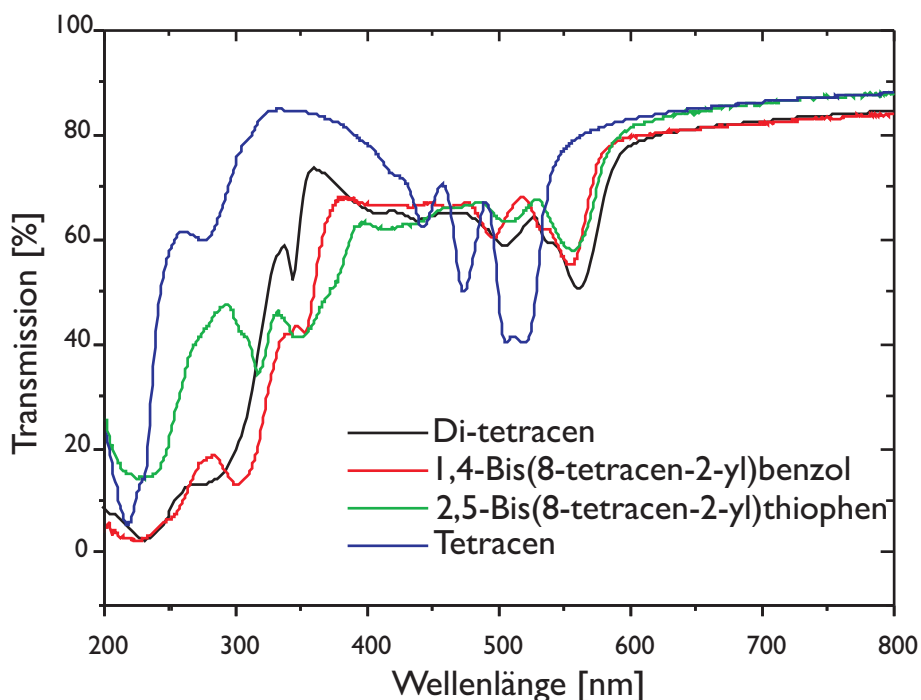
In Abbildung 7.1 ist ein Vergleich verschiedener Absorptionsspektren<sup>98</sup> dargestellt. Das blaue Spektrum zeigt das Absorptionsspektrum von Tetracen. Der optische Übergang mit der niedrigsten Energie (»So→S1«) weist ein Maximum bei  $\lambda = 517 \text{ nm}$  auf. In erster Näherung kann dieser Übergang mit dem *HOMO*–*LUMO*-Abstand der Verbindung gleichgesetzt werden<sup>1</sup>. Mit Hilfe einer semi-empirischen Gleichung 7.1<sup>116</sup> lässt sich dieser Wert in eV ausdrücken.

$$\lambda[10^{-9}\text{m}] = \frac{1,24064 \times 10^{-6}\text{eV}}{E[\text{eV}]} \quad (7.1)$$

Hiermit ergibt sich für den *HOMO*–*LUMO*-Abstand von Tetracen ein Wert von ca. 2,4 eV. Der erhaltene Wert ist im Einklang mit der Literatur.<sup>117</sup>

Im Vergleich dazu weisen die neu synthetisierten Verbindungen eine Verschiebung des ersten Absorptionsmaximums hin zu größeren Wellenlängen, das heißt zu niedrigeren Energien, auf. Das entsprechende Maximum des »So→S1«-Übergangs von Di-tetracen liegt bei ca. 560 nm. Durch die Verknüpfung von zwei Tetracen-Einheiten kommt es somit zu einer langwelligen Verschiebung des optischen Übergangs von ca. 40 nm. Dies kann auf eine Vergrößerung des konjugierten  $\pi$ -Systems und dadurch auf eine Verringerung des *HOMO*–*LUMO*-Abstandes zurückgeführt werden. Der effektive  $\pi$ -Überlapp der zwei Tetracen-Einheiten ist, analog zu Biphenyl, allerdings nicht sehr groß, da ansonsten eine deutlich größere

<sup>1</sup>In der Realität liegt ein optisch angeregtes Elektron unterhalb des *LUMOs*, da es ein Loch im *HOMO* hinterlässt und daher eine coulombsche Anziehung besteht. Die Energiedifferenz zwischen dem *LUMO* und dem optisch angeregten Elektron beträgt einige 100 meV.



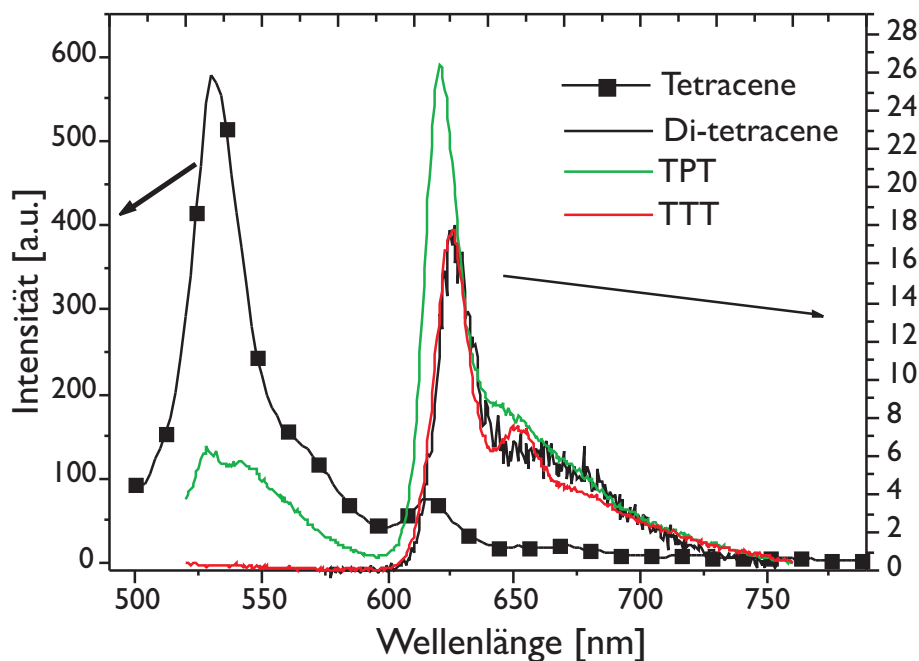
**Abbildung 7.1:** Festkörper-Absorptionsspektren von Tetracen, Di-tetracen, 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)thiophen (TTT) und 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)benzol (TPT) auf Quarz-Substraten.

Verschiebung der Absorptionsmaxima auftreten müsste. Der mit Hilfe von Gleichung 7.1 ermittelte Wert für den *HOMO-LUMO* Abstand beträgt ca. 2,2 eV.

Der zusätzliche Einbau von einem Benzol- bzw. Thiophen-Ring zwischen die zwei Tetracen-Einheiten führt nicht zu einer weiteren Verschiebung des »So→S<sub>1</sub>«-Übergangs: In Abbildung 7.1 sind die Spektren von »TTT« (grün), »TPT« (rot) und Di-tetracen (schwarz) dargestellt. Die Lagen der Absorptionsmaxima für die jeweiligen Verbindungen weisen nur geringfügige Unterschiede von wenigen Nanometern auf. Die ermittelten Energien betragen sowohl für »TTT« als auch für »TPT« ca. 2,23 eV. Der Einbau eines zentralen aromatischen Bausteines zwischen zwei Tetracene führt somit weder zu einer Vergrößerung des effektiven  $\pi$ -Überlapps noch zu einer weiteren Verringerung der optischen Bandlücke.

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Absorptionsmessungen wurden auch Photolumineszenzmessungen durchgeführt. In Abbildung 7.2 sind die Emissionsspektren von Tetracen, »TTT« 25, »TPT« 18 und Di-tetracen 12 dargestellt. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 345 nm. Hierbei stellt die linke Y-Achse die relative Intensität der Emission für Tetracen, die rechte Y-Achse die relative Intensität der emittierten Strahlung für die übrigen Verbindungen dar. Das Spektrum von Tetracen (schwarze Quadrate) zeigt ein Emissionsmaximum von 525 nm. Die neuen Tetracen-Derivate zeigen erwartungsgemäß aufgrund des größeren konjugierten Systems eine Emission bei höheren Wellenlängen. Ihre Maxima liegen in etwa bei 625 nm. Die einzelnen Spektren ähneln sich sehr. Einzig »TPT« zeigt zusätzlich eine schwache Emissionsbande bei ca. 525 nm, die auf die Emission einer isolierten Tetraceneinheit zurückzuführen ist. Der Grund hierfür könnte in einem etwas schlech-

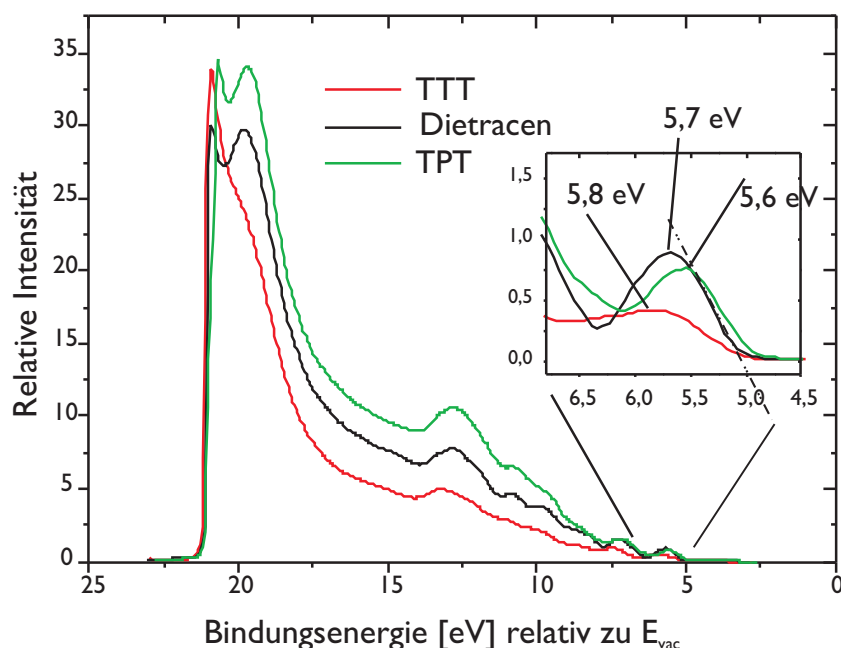




**Abbildung 7.2:** Photolumineszenzspektren von Tetracen, *TTT*, *TPT* und Di-tetracen bei einer Anregungswellenlänge von 345 nm. Die linke Y-Achse entspricht der Intensität von Tetracen, die rechte Y-Achse ist den übrigen Verbindungen zugehörig.

teren  $\pi$ -Überlapp der einzelnen Molekülteile liegen. Sehr interessant bei den Emissionsmessungen ist zum einen die Fluoreszenzintensität der neu synthetisierten Verbindungen, zum anderen die verstärkt auftretenden phononischen Seitenbanden. Die neuartigen Tetracenderivate weisen darüber hinaus eine sehr geringe Fluoreszenzintensität auf. Diese ist um einen Faktor 300 geringer als für Tetracen unter analogen Bedingungen. Es hatte sich zuvor in einigen vorausgegangenen Studien empirisch gezeigt, dass schlecht emittierende konjugierte Verbindungen oft hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigen. Vermutlich kann man dies auf eine gute Diffusion der mittels Licht erzeugten Excitonen zurückführen, die dazu führt, dass eine strahlende Rekombination eines angeregten Zustandes weniger häufig stattfindet. Dieses Argument wird noch belegt durch die phononischen Seitenbanden, die darauf hindeuten, dass zwischen den einzelnen Molekülen im Festkörper relativ starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten, so dass die Ladungsträger stärker delokalisiert sind als im Tetracen Grundkörper.

Die Charakterisierung mittels optischer Spektroskopie ergibt somit erste wertvolle Informationen über den relativen Abstand zwischen *HOMO* und *LUMO*. Für eine absolute Bestimmung der Energielagen relativ zum Vakuumniveau ist sie jedoch nicht geeignet. Hierfür eignet sich aber beispielsweise die Photoelektronen-Spektroskopie. In Abbildung 7.3 sind die Photoelektronenspektren von *TTT* 25, *TPT* 18 und Di-tetracen 12, gemessen auf  $\text{SnO}_2$ -Substraten, dargestellt. Die Bindungsenergien sind jeweils relativ zu dem Vakuumniveau aufgeführt.



**Abbildung 7.3:** Vergleich der UPS-spektren von TTT, TPT und Di-tetracen auf Zinn-oxid Substraten. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die HOMO-Niveaus der Verbindungen.

Die UPS-Spektren der drei neuen Tetracenderivate zeigen - analog zu den zuvor besprochenen Absorptionsmessungen - untereinander einen sehr ähnlichen Verlauf. Die Maxima der HOMO-Niveaus liegen bei allen drei Verbindungen bei  $5,7 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ . Durch eine Extrapolation der relativen Intensitäten des HOMO-Niveaus gegen 0 erhält man das sogenannte »Schwellionisierungspotential« (siehe vergrößerter Ausschnitt in Abbildung 7.3, beispielhaft für Di-tetracen dargestellt).<sup>118</sup> Dieses wird bei der Behandlung von Kontaktphänomenen oftmals als HOMO bezeichnet.<sup>117</sup> Dadurch ergeben sich für die HOMO-Lagen Werte von ca. 4,9–5,0 eV. Die unter analogen Bedingungen bestimmte HOMO-Lage für Tetracen weist eine Energie von 5,4 eV auf. Hieraus lässt sich schließen, dass die Vergrößerung des  $\pi$ -Elektronensystems zu einer Absenkung des HOMO-Niveaus um 0,4 eV führt. Die so bestimmte Energie-Lage von Di-tetracen sollte somit sehr gut an die Austrittsarbeit von Gold angepasst sein, die einen Wert von 5,1 eV aufweist.<sup>119</sup>

Die hier insbesondere für Di-tetracen 12 erhaltenen Ergebnisse waren somit sehr ermutigend für eine weitergehende elektronische Charakterisierung, da die spektroskopischen Eigenschaften auf sehr gute Transportcharakteristika hinwiesen. Zudem sind die Energielagen der neuen Verbindungen gut an die Austrittsarbeit des zumeist verwendeten Elektrodenmaterials Gold angepasst, so dass von einer nahezu widerstandsfreien Ladungsträgerinjektion ausgegangen werden konnte.

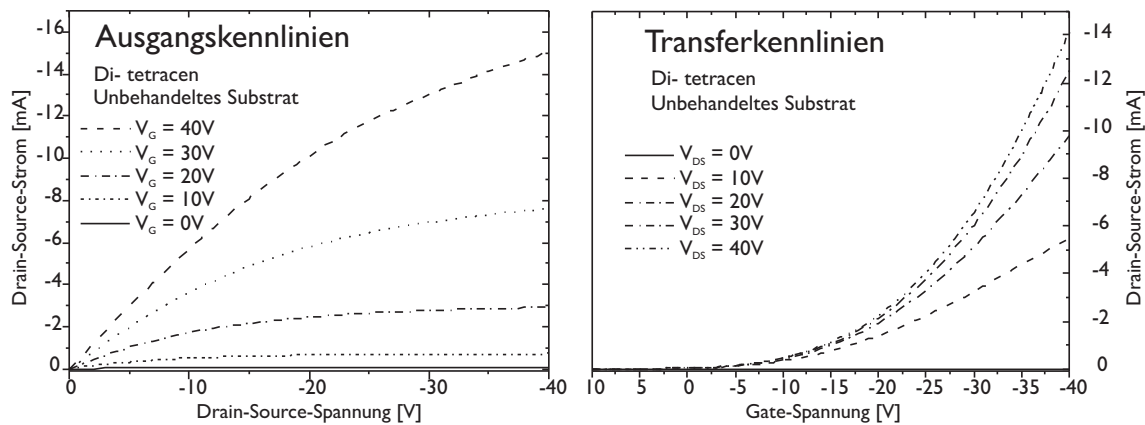
## 8 Transistoreigenschaften

In dem folgenden Kapitel werden die neuen Tetracenderivate hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften in organischen Feldeffekttransistoren untersucht. Darüber hinaus wurde versucht, eine Optimierung der Transistor-Präparationsbedingungen durchzuführen. Hierfür wurden die Substrattemperatur, die Oberflächenbehandlung des Isolators und die Aufdampfrate variiert. Ziel war es, für jedes Material das Schichtwachstum und somit die Transistoreigenschaften möglichst weitgehend zu optimieren.

### 8.1 Di-tetracen

Für die Charakterisierung der Transistoreigenschaften von Di-tetracen wurden daraus zunächst Transistoren in einer Bottom-Gate/Bottom-Kontakt-Bauweise hergestellt (siehe Kapitel 6). Hierfür wurde eine 50 nm dicke Schicht des organischen Materials auf ein gereinigtes, sich rotierendes Transistorsubstrat abgeschieden. Die Substrattemperatur lag bei ca. 20 °C die Aufdampfrate betrug ca. 7 Å/s. In Abbildung 8.1 sind die Ausgangs- und Transferkennlinien des erhaltenen Di-tetracen-Transistors für konstante Source-Gate- ( $U_G$ ) bzw. konstante Source-Drain-Spannungen ( $U_{DS}$ ) dargestellt. Das Ausgangskennlinienfeld verhält sich gemäß der Transistorthorie und zeigt für kleine  $U_{DS}$  zunächst einen linearen Anstieg der daraufhin in einen Sättigungsbereich übergeht. Der lineare Verlauf der Kennlinien bei kleinen  $U_{DS}$  deutet auf einen ohmschen Kontakt des organischen Materials zu den Goldelektroden hin. Es sind offenbar keine Kontaktwiderstände vorhanden (siehe Abbildung 2.6). Das mit Hilfe von Gleichung 2.14 bestimmte On-Off-Verhältnis des Transistors beträgt ca.  $1 \times 10^6$ .

Analog zu dem Ausgangskennlinienfeld entspricht auch das Transferkennlinienfeld sehr gut der Transistorthorie. Bei kleinen Gate-Spannungen ( $U_G$ ) ist der Source-Drain-Strom  $I_D$  wie gewünscht nahezu unabhängig von  $U_{DS}$  und verläuft daraufhin bei größeren Spannungen parabolisch. Aus den Transferkennlinien lässt sich zum einen die Ladungsträgerbeweglichkeit » $\mu$ « und zum anderen die Schwellspannung  $U_{th}$  bestimmen. Durch eine Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen  $U_G$  ergibt sich für die Ladungsträgerbeweglichkeit von Di-tetracen in diesem Transistor ein Wert von 0,04 cm<sup>2</sup>/Vs und eine Schwellspannung ( $U_{th}$ ) von ca. -5 V. Die so bestimmten Ladungsträgerbeweglichkeiten und das On-Off-Verhältnis für Di-tetracen auf einem unbehandelten SiO<sub>2</sub>-Substrat stellen im Vergleich mit der Literatur schon sehr gute Werte dar.<sup>63</sup>

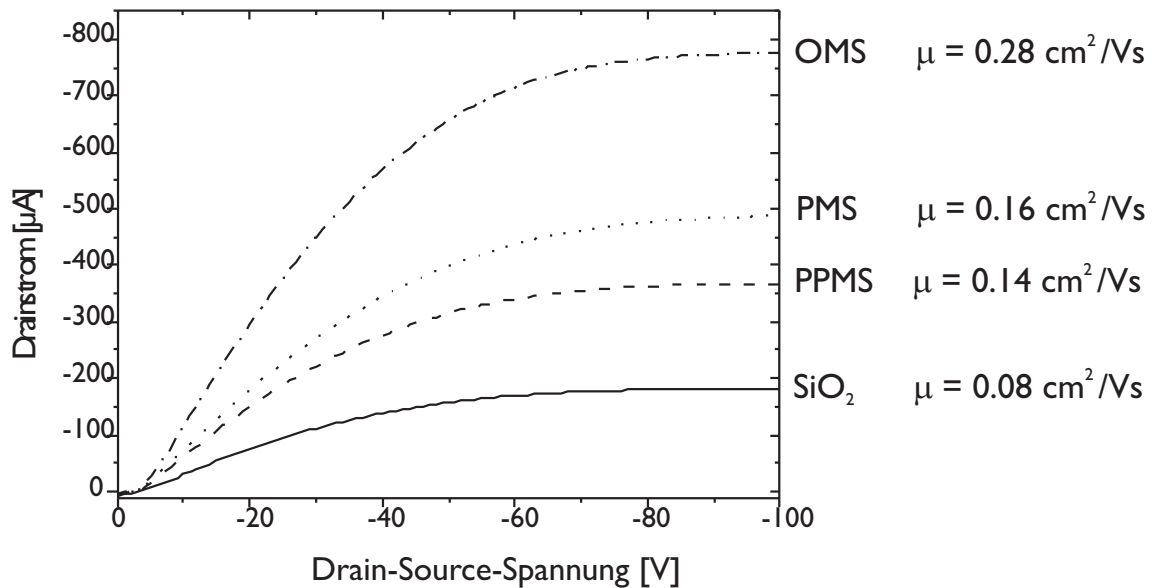


**Abbildung 8.1:** Ausgangskennlinien (links) und Transferkennlinien (rechts) von Di-tetracen auf Siliciumdioxid. Bei den Ausgangskennlinien wurde die Drainspannung in -1 V-Schritten, die Gatespannung in -10 V-Schritten durchfahren. Bei den Transferkennlinien wurde die Gatespannung in -1 V und die Drainspannung in -10 V-Schritten variiert.

### Einfluss der Oberflächenbehandlung

Da die Güte eines OFETs in einem großen Maße von den Herstellungsbedingungen abhängt, wurden in weiteren Arbeiten die Präparationsbedingungen bei der Herstellung der Transistoren variiert. Zunächst wurde der Einfluss der Grenzfläche Isolator/Halbleiter auf die Ladungsträgerbeweglichkeit untersucht. Wie von GUNDLACH ET. AL.<sup>61</sup> in dem Falle von Pentacen gezeigt wurde, beeinflusst eine Funktionalisierung der Siliciumdioxidoberfläche mit hydrophoben Silanisierungsreagenzien das Schichtwachstum des organischen Halbleiters. Es führt zu der Bildung von größeren Körnern, einer erhöhten kristallinen Ordnung und somit auch zu höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten. Aus diesem Grunde wurden die  $\text{SiO}_2$ -Isolatoren mit verschiedenen Silanisierungsreagenzien beschichtet, um so die Hydrophobie der Substratoberflächen systematisch zu verändern. Hierbei wurde aus Kostengründen auf Top-Kontakt-Transistorstrukturen zurückgegriffen, bei denen - wie in Kapitel 2.7 beschrieben - zunächst der Halbleiter und im Anschluss die Goldelektroden mittels einer Schattenmaskentechnik abgeschieden wurden. Um eine Reaktion der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche mit Chlorsilanen zu gewährleisten, muss diese eine möglichst hohe Anzahl an Hydroxyl-Gruppen aufweisen.<sup>113</sup> Um dies zu erreichen, wurde die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche zunächst einer Behandlung mit »Piranhalösung« bei einer Temperatur von 90 °C und im Anschluss einer Ozonierung unterzogen. Hierdurch wurde eine große Zahl an Hydroxylgruppen an der Oberfläche erzeugt. Diese »aktivierten« Substrate wurden daraufhin mit den Silanisierungsreagenzien unter einer Stickstoffatmosphäre umgesetzt. Als Silanisierungsreagenzien wurden »PPMS« (Phenylpropyldimethylchlorosilan), »PMS« (Phenyldimethylchlorosilan) und »OMS« (Octadecyldimethylchlorosilan) verwendet. Zusätzlich wurde stets ein Transistor mit unbehandeltem Substrat zu Vergleichszwecken hergestellt. Die Aufdampfrate des organischen Halbleiters betrug in allen Fällen 1 Å/s, die Substrattemperatur betrug ca. 20 °C. Abbildung 8.2 zeigt die Ausgangskennlinien für  $U_G = 40$  V der hergestellten Transistoren.

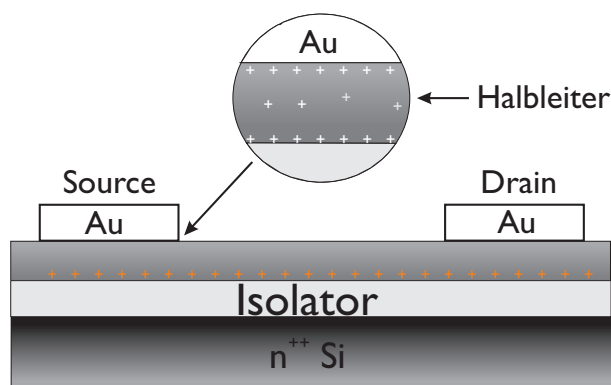
Die Ausgangskennlinien zeigen entsprechend der Transistorthorie ein gutes Sättigungs-



**Abbildung 8.2:** Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die Ladungsträgerbeweglichkeit, hierbei ist: OMS : Octadecyldimethylchlorsilan; PMS : Phenylldimethylchlorsilan; PPMS : Phenylpropyldimethylchlorsilan, Pur: unbehandeltes Substrat.

verhalten bei höheren Source-Drain-Spannungen ( $U_{DS} \gg U_G$ ). Bei allen hergestellten Transistoren weisen die Ausgangskennlinien infolge des nichtlinearen Verlaufes bei kleinen  $U_{DS}$ -Spannungen auf Kontaktwiderstände hin. Der Grund hierfür liegt in der Bauart der hier verwendeten Bottom-Gate/Top-Kontakt-Transistoren begründet (siehe Abbildung 2.3). Der leitfähige Kanal liegt, wie bei allen Bottom-Gate-Transistoren, an der Grenzfläche Isolator/Halbleiter; die Ladungsträger werden allerdings an der Oberfläche des Halbleiters injiziert. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt ein Bereich, der sehr wenig intrinsische Ladungsträger aufweist, so dass die »Durchdringung« dieses Bereiches zu den hier festgestellten Kontaktwiderständen führt (siehe Abbildung 8.2). Im folgenden werden die hergestellten Transistoren im einzelnen besprochen.

Der Transistor mit der hydrophilen, unbehandelten Siliciumdioxid-Isolatoroberfläche zeigt eine Ladungsträgerbeweglichkeit von  $0,08 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Dieser Wert ist ca. doppelt so hoch wie bei dem zuvor hergestellten Transistor. Die Ursache hierfür war in diesem Fall vermutlich die niedrigere Aufdampftrate von Di-tetracen, die erwartungsgemäß zu einer höher geordneten Struktur und somit zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit führte (siehe Kapitel 2.5.1). Die Behandlung des Substrates mit »PPMS« (Phenylpropyldimethylchlorsilan) führte zu einer weiteren Verdopplung der Beweglichkeit auf einen Wert von  $0,14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Verwendung von »PMS« (Phenylldimethylchlorsilan) anstelle von »PPMS« führte dann nur zu einer marginalen Erhöhung der Beweglichkeit auf einen Wert von  $0,16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Bei dieser geringen Differenz kann man im Rahmen von experimentellen Schwankungen nicht von einem feststellbaren Unterschied reden. Die Silanisierung der Isolatoroberfläche mit »OMS« (Octadecyldimethylchlorsilan) führte allerdings nochmals zu einer starken Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit auf  $0,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Dies ist einer der höchsten Werte, die



**Abbildung 8.3:** Schematischer Aufbau eines OFETs auf der Basis von Di-tetracen in Top-Contact-Geometrie. Die Vergrößerung zeigt die Ladungsträgerverteilung in diesem Bauteil. An den Goldkontakten bzw. an der Grenzfläche zu dem Isolator weist der Halbleiter eine höhere Ladungsträgerkonzentration (dargestellt als +) als im Volumen auf.

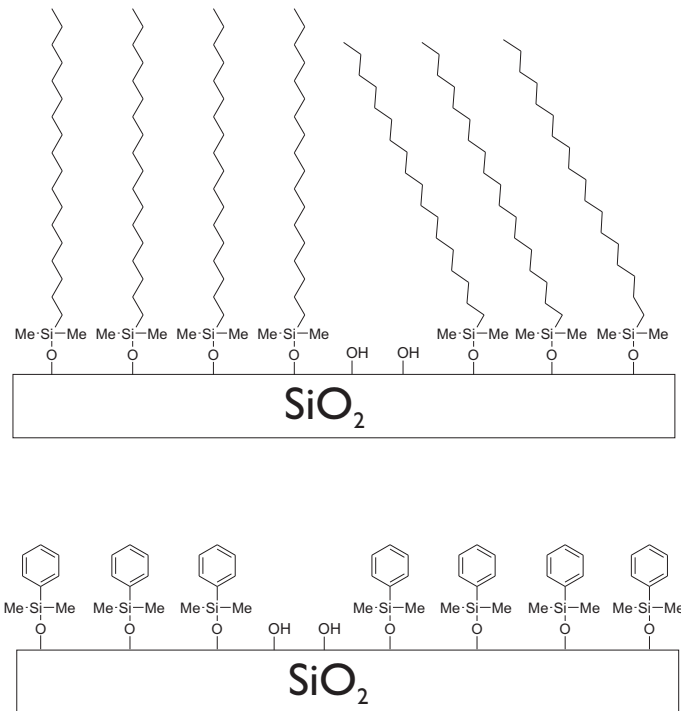
jemals bei der Raumtemperatur-Abscheidung eines organischen Halbleiters auf ein OMS-behandeltes Siliciumdioxid-Substrat erhalten wurde.

Die Ursache für diese Erhöhung liegt vermutlich in der Struktur der verwendeten Silane. Abbildung 8.4 zeigt eine schematische Darstellung von silanisierten SiO<sub>2</sub>-Oberflächen. Diese weisen strukturelle Defekte in Form von nicht umgesetzten Hydroxylgruppen auf.<sup>49</sup> In dem Fall von »OMS«-funktionalisierten Oberflächen kann der Octadecylrest Defekte an der Oberfläche offenbar besser durch ein Kippen der Alkylketten ausgleichen, so dass dennoch eine relativ homogene Oberfläche entsteht. Benutzt man hingegen »kurze«, »starre« Silanisierungsreagenzien wie z.B. Phenyltrimethylchlorosilan (»PMS«), so haben diese nicht die Möglichkeit, strukturelle Defekte an der Oberfläche durch ein Kippen des Alkyl- bzw. Arylrestes auszugleichen.<sup>120</sup> Durch diese Eigenschaft der Silane korreliert die Hydrophobie bzw. die Oberflächenenergie der behandelten Isolatoroberfläche stark mit der Kettenlänge des verwendeten Silans. Das bedeutet, dass die Oberflächenenergie mit steigender Kettenlänge des Silans abnimmt. Die Verringerung der Oberflächenenergie hat wiederum einen starken Einfluss auf das Schichtwachstum des organischen Halbleiters (siehe Kapitel 2.5.1). Hierdurch entstehen höher geordnete Schichten des organischen Halbleiters, was wiederum die Verbesserung der Transistoreigenschaften erklärt. Die hier erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Struktur des verwendeten Silans decken sich darüber hinaus qualitativ mit literaturbekannten Ergebnissen an verwandten Verbindungen.<sup>25</sup>

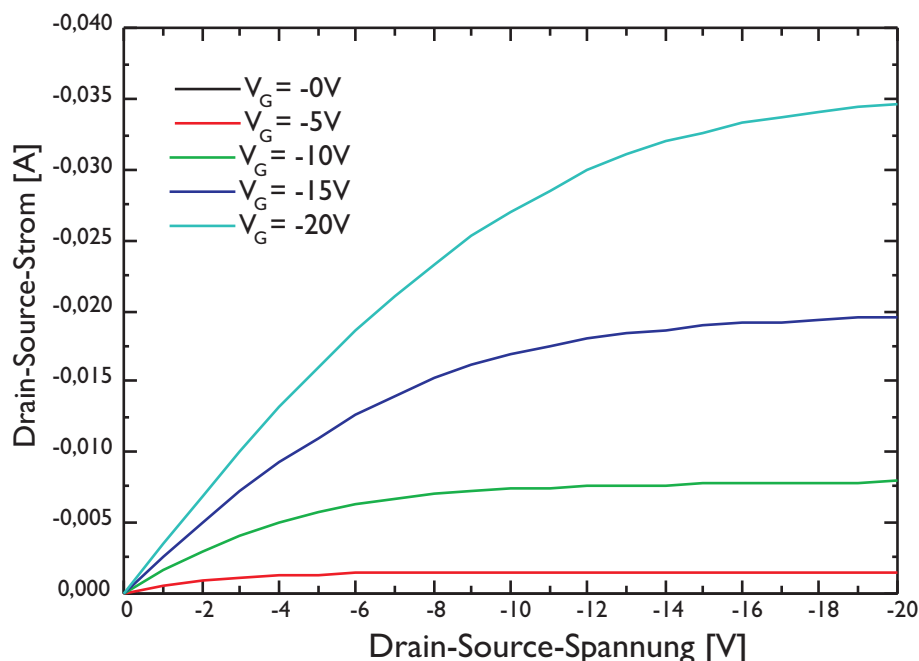
Da die Silanisierung mit »OMS« die besten Ergebnisse hinsichtlich der Transistorcharakteristika lieferte, wurden alle weiteren Funktionalisierungen der Isolatoroberfläche mit »OMS« durchgeführt.

### Einfluss der Substrattemperatur

Zusätzlich zu der Funktionalisierung des Substrates und der Aufdampfrate hat auch die Substrattemperatur, wie in Kapitel 2.5.1 erwähnt, einen gewichtigen Einfluss auf das Schichtwachstums. Dies zeigten beispielsweise GARNIER ET AL. für  $\alpha$ - $\omega$ -Dihexylsexithiophen<sup>121</sup>



**Abbildung 8.4:** Schematische Darstellung von Silan-funktionalisierten Siliciumdioxid-Oberflächen. Der obere Teil der Abbildung zeigt ein OMS-behandeltes Transistorsubstrat, die untere Darstellung zeigt eine PMS-funktionalisierte Oberfläche.

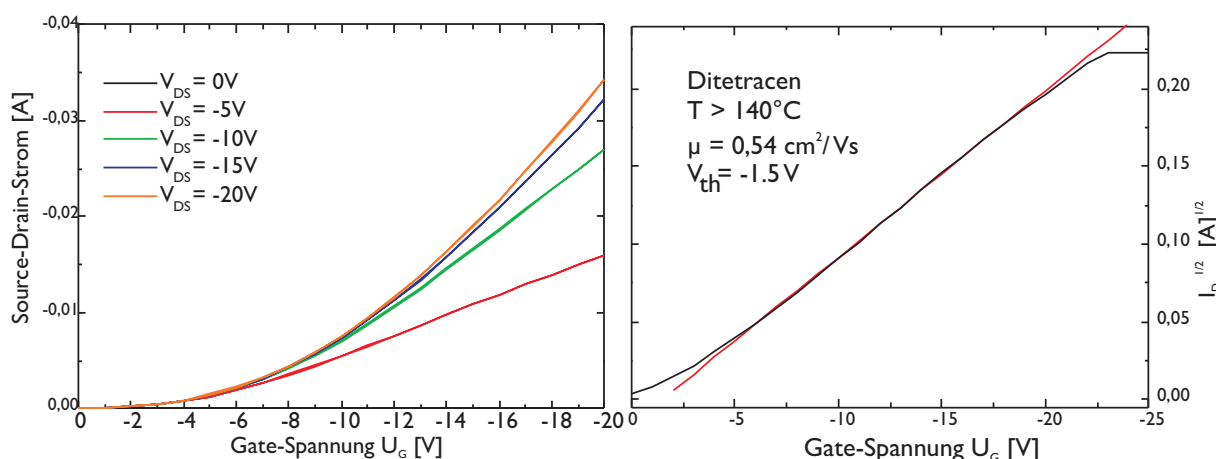


**Abbildung 8.5:** Ausgangskennlinienfeld eines Di-tetracen-Transistors auf einem geheizten Substrat. Die Substrattemperatur betrug  $140^{\circ}\text{C}$ , die Aufdampfrate  $1 \text{ \AA/s}$ , und die Oberfläche ist OMS behandelt. Die Drainspannung wurde in  $-1 \text{ V}$ -Schritten, die Gatespannung in  $-5 \text{ V}$ -Schritten durchfahren.

und GUNDLACH ET AL. für Pentacen<sup>61</sup> in sehr überzeugender Weise. Sie konnten durch Variation der Substrattemperatur zum einen die Gesamt-Kristallinität der Schichten erhöhen und zum anderen größere Körner erzeugen. Dadurch wurden die Eigenschaften der Transistoren wie z.B. die Ladungsträgerbeweglichkeit und auch die Schwellspannung ( $V_{th}$ ) erheblich verbessert. Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Transistoreigenschaften auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu dargestellten Tetracenderivate zu untersuchen, wurden - auch vor dem Hintergrund der zuvor erhaltenen Ergebnisse - »OMS«-funktionalisierte Bottom-Contact-Substrate bei einer Substrattemperatur von ca.  $140^{\circ}\text{C}$  mit Di-tetracen bedampft. Die Aufdampfrate hierbei war - analog zu der vorherigen Vorgehensweise - ca.  $1 \text{ \AA/s}$ , die hergestellten Schichtdicken betrugen ca.  $50 \text{ nm}$ . Während der Bedampfung mit dem organischen Halbleiter konnte das Substrat aufgrund einer in die Bedampfungskammer eingebauten Heizquelle nicht rotiert werden. Somit sind gegenüber den Abscheidungen des Halbleiters bei Raumtemperatur gewisse Abstriche bei der Homogenität der Schichten zu machen.

Abbildung 8.5 zeigt das Ausgangskennlinienfeld eines so erhaltenen Transistors. Wiederum verhalten sich die Kennlinien gemäß der Transistorthorie und zeigen einen linearen Anstieg für kleine  $U_{DS}$ , der bei höheren Source-Drain-Spannungen aufgrund des »Pinch offs« in einen Sättigungsbereich übergeht. Das On/Off-Verhältnis des Transistors beträgt ca.  $1 \times 10^6$ . Der lineare Kurvenverlauf bei geringen Spannungen deutet zudem darauf hin, dass keine Kontaktwiderstände bei der Ladungsträgerinjektion vorhanden sind, d.h. die HOMO-



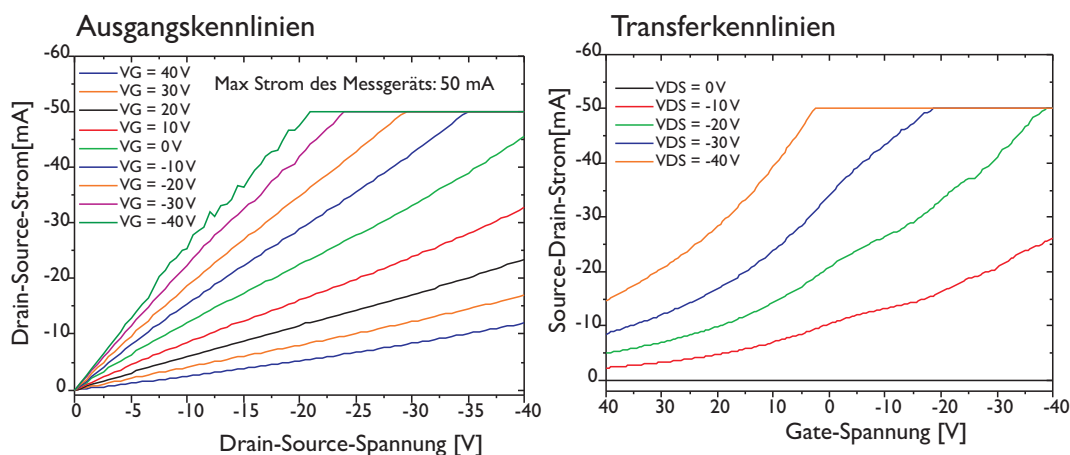


**Abbildung 8.6:** Transferkennlinien eines Di-tetracen-Transistors auf einem geheizten Substrat ( $T = 140^\circ\text{C}$ ) (links) sowie die Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen die Gate-Spannung bei einer Source-Drain-Spannung von 20 V (rechts).

Lage von Di-tetracen ist gut an die Austrittsarbeit von Gold angepasst (siehe Abschnitt 2.2). Erwähnenswert hierbei ist, dass die maximal angelegte Gatespannung 20 V betrug. Bei höheren Spannungen nahm der Source-Drain-Strom durch das Bauteil einen zu hohen Wert an und konnte nicht mehr von dem Messgerät detektiert werden: Der Messbereich des Gerätes wurde überschritten.

Abbildung 8.6 zeigt das entsprechende Transferkennlinienfeld (links) und eine Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen  $U_G$  (rechts). Die Transferkennlinien zeigen ein den theoretischen Vorhersagen entsprechendes Verhalten. So ist der Source/ Drain-Strom  $I_D$  bei kleinen Gate-Spannungen  $U_G$  unabhängig von  $U_{DS}$  und zeigt einen parabolischen Verlauf. Aus der Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen die Gate-Spannung  $U_G$  lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit » $\mu$ « und die Schwellspannung ( $U_{th}$ ) bestimmen. Die lineare Anpassung stimmt mit den Messwerten in einem sehr großen Bereich überein. Die hierfür ermittelte Ladungsträgerbeweglichkeit von Di-tetracen ergibt einen Wert von  $0,54\text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Source/ Drain-Spannung von -20 V. Die dazugehörige Schwellspannung ( $U_{th}$ ) beträgt ca. -1,5 V.

Die hier erhaltenen Werte zählen zu den höchsten jemals gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten für organische Halbleiter auf einem OMS-funktionalisierten  $\text{SiO}_2$ -Substrat, insbesondere bei solch geringen angelegten Spannungen. Ähnliche, oft zitierte Arbeiten von GUNDLACH ET AL.<sup>61</sup> (in dem Falle von Pentacen) beruhen auf Messungen die bei weit höheren angelegten Spannungen ( $U_{DS} = -80\text{ V}$ ) erzielt wurden und Schwellspannungen größer 10 V aufwiesen. Der hier ermittelte Wert von -1,5 V für die Schwellspannung stellt einen sehr guten Wert dar. Darüber hinaus konnten diese Werte auf verschiedenen Transistorsubstraten reproduziert werden. An einem der so gebauten Transistoren konnten sogar Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $0,64\text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen werden. Die dazugehörigen Kennlinien deuteten jedoch auf eine partielle Oxidation des Halbleiters - vermutlich durch die Substratoberfläche - hin, so dass die Ergebnisse mit Vorsicht zu diskutieren und nicht explizit aufgeführt sind. Um die Vermutung zu bestätigen, dass der organische Halbleiter durch die Substratoberfläche oxidiert wurde, wurden dementsprechend weitere Untersuchungen vor-

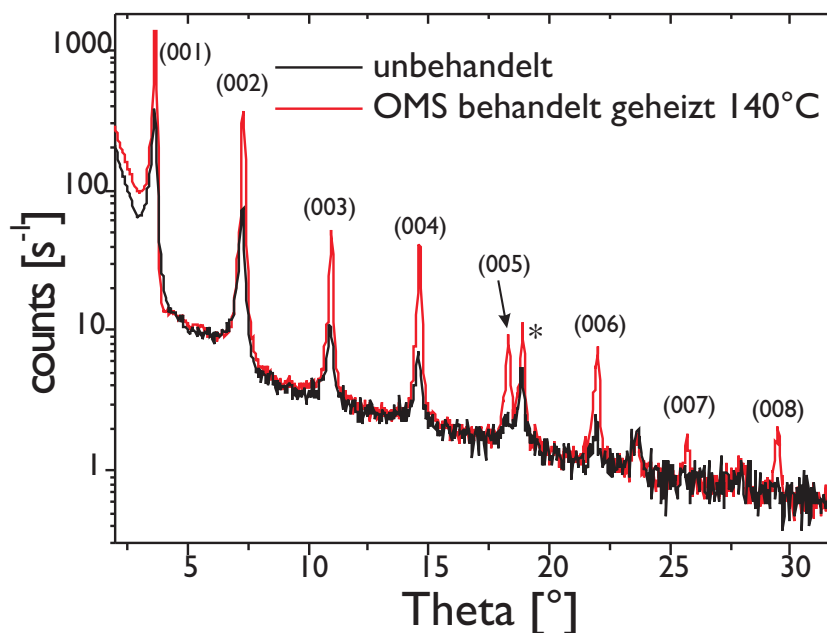


**Abbildung 8.7:** Links: Ausgangskennlinienfeld eines Di-tetracen-Transistors auf einem geheiztem und oxidiertem Substrat. Rechts: Das dazugehörige Transferkennlinienfeld.

genommen. Hierfür wurde ein Transistorsubstrat - analog der vorigen Vorgehensweise - gereinigt und die Oberfläche zunächst mit »Piranha-Lösung« behandelt. Schließlich wurde das Substrat einer Ozonierung unterzogen. Dadurch sollte die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche eine möglichst hohe Anzahl an Hydroxyl-Gruppen erhalten. Die Abscheidung von Di-tetracen wurde bei  $140^\circ\text{C}$  und einer Dampfrate von  $1 \text{ \AA/s}$  vorgenommen. In Abbildung 8.7 sind die Ausgangs- und Transferkennlinienfelder des erhaltenen Transistors dargestellt. Die Kennlinien weichen stark von dem Verhalten eines »idealen Transistors« ab. So zeigen die Ausgangskennlinien bei einer nicht angelegten Gate-Spannung ( $U_G = 0 \text{ V}$ ) einen signifikanten Ladungsfluss durch das Bauteil. Das gleiche zeigte sich auch bei der Analyse der Transferkennlinien. Sie wiesen ebenfalls einen hohen Ladungsfluss bei einer nicht angelegten Gate-Spannung auf. Darüberhinaus gehen die Ausgangskennlinien nicht bei höheren Source-Drain-Spannungen in einen Sättigungsbereich über. Der Ladungsfluss nimmt hierbei mit steigender Source-Drain-Spannung weiterhin konstant zu. Ein Ladungsträgerbeweglichkeit konnte unter diesen Umständen nicht bestimmt werden.

Die hier erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass der organische Halbleiter bei der Abscheidung auf ein geheiztes und oxidiertes Substrat sehr stark durch die Substratoberfläche dotiert wurde. Es wurde ein Verhalten gefunden, dass nicht mehr halbleitende, sondern vielmehr metallische Charakteristika aufwies. Dadurch konnte die Vermutung bestätigt werden, dass die bei anderen Di-tetracen-Transistoren gemessenen Abweichungen vom idealen Kennlinienverlauf auf Reaktionen der Isolatoroberfläche mit dem organischen Material zurückzuführen sind. Daraus ist zu folgern, dass eine weitgehend vollständige Funktionalisierung der Substratoberfläche mit Silanisierungsreagenzien von sehr großer Wichtigkeit ist, um eine Reaktion des halbleitenden Materials mit der Siliciumdioxid-Oberfläche auszuschließen und somit gute Transistor-Charakteristika zu erhalten.

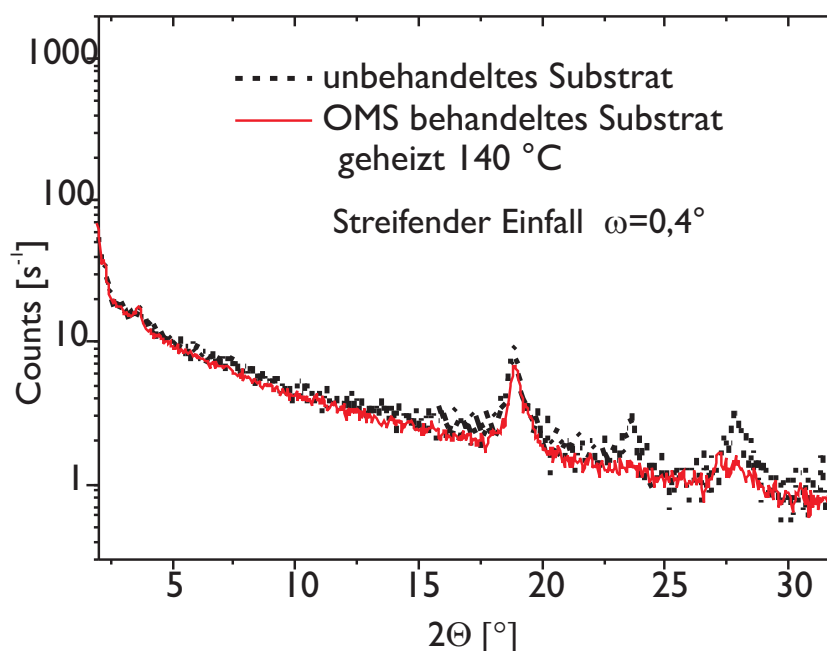
Um den Einfluss der Oberflächenbehandlung und der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum zu untersuchen und diese mit den erhaltenen Verbesserungen der elektronischen Eigenschaften zu korrelieren, wurden Röntgenbeugungsexperimente und AFM-Untersuchun-



**Abbildung 8.8:** Röntgendiffraktogramme von Di-tetracen auf einem Siliciumwafer. Die schwarze Kurve entspricht einem unbehandelten Substrat, die rote Kurve zeigt das Beugungsbild einer Schicht auf einem oberflächenbehandelten und geheizten Substrat. Der ermittelte Netzebenenabstand beträgt 24,24 Å.

gen an Di-tetracen-Schichten auf Si(100)-Wafern durchgeführt. Hierbei wurde analog zu der Herstellung der Transistoren vorgegangen. So wurde zum einen eine ca. 80 nm dicke Probe auf einem oxidierten Siliciumsubstrat (»OH-terminiert«) bei Raumtemperatur aufgetragen und zum anderen eine ebenso dicke Schicht auf einem mit »OMS« oberflächenmodifizierten Si-(100)-Wafer bei einer Substrattemperatur von 140 °C hergestellt. Die Abscheidungsrate betrug in beiden Fällen jeweils 1 Å/s. Abbildung 8.8 zeigt die entsprechenden Röntgendiffraktogramme der so hergestellten Di-tetracen-Schichten auf Si(100). Hierbei entspricht das schwarze Diffraktogramm der Schicht auf einem unbehandelten Substrat bei Raumtemperatur und das rote Di-tetracen auf einem OMS-behandelten, geheizten Substrat ( $T=140\text{ °C}$ ). Sehr gut ist die hohe Kristallinität der erhaltenen Schichten zu erkennen. Es können Reflexe bis zur 6. bzw. 8. Ordnung - je nach Abscheidungsbedingungen des organischen Halbleiters - erkannt werden. Sie können alle, mit der Ausnahme eines Reflexes bei ca.  $18,8^\circ$ , dem gleichen Netzebenenabstand von 24,24 Å zugeordnet werden.

Dieser Wert ist etwas kleiner als der doppelte Netzebenenabstand bei kristallinem Tetracen: Dieses weist einen Netzebenenabstand von 12,19 Å auf, wobei dieser Wert der langen Molekülachse von Tetracen zugeordnet werden kann.<sup>63</sup> Zusätzlich ist sehr deutlich zu sehen, dass die Intensität der Reflexe für die auf dem geheizten, OMS-behandelten Substrat hergestellte Probe stark zunimmt, was bei identischer Schichtdicke mit einer starken Erhöhung der kristallinen Ordnung gleichzusetzen ist. Diese Ergebnisse decken sich mit den Erläuterungen in Kapitel 2.5.1, die besagen, dass die Abscheidung eines niedermolekularen, organischen Halbleiters auf einem geheizten Substrat in höher geordneten Schichten resul-

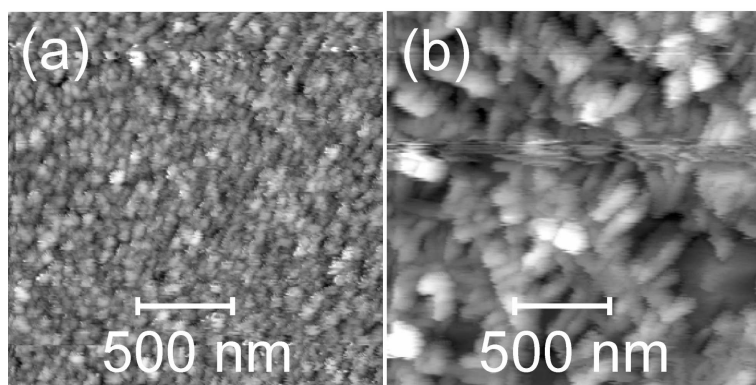


**Abbildung 8.9:** Röntgen Beugungsdiagramm unter der Geometrie des streifenden Einfalls, der Einfallswinkel beträgt  $0,4^\circ$ .

tiert als bei einer Abscheidung auf einem Substrat bei Raumtemperatur.

Bedingt durch die Tatsache, dass nahezu alle Reflexe der Probe einem Netzebenenabstand von  $24,24 \text{ \AA}$  zuzuordnen sind, lässt sich schließen, dass die Di-tetracen-Moleküle nahezu senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Um diese Annahme zu untermauern, wurden zusätzlich Röntgen-Beugungsexperimente unter der Geometrie des streifenden Einfalls mit verschiedenen Winkeln an beiden Proben durchgeführt. Bei dieser Messgeometrie sieht man ausschließlich Reflexe, die nicht Netzebenen zugeordnet werden können die parallel zu der Oberfläche liegen. Abbildung 8.9 zeigt die resultierenden Beugungsbilder für einen Einfallswinkel von  $0,4^\circ$ . Hierbei zeigt die schwarze Kurve die erhaltenen Reflexe für die auf einem unbehandelten und ungeheizten Substrat präparierte Probe, das rote Beugungsbild entspricht der auf dem geheizten und silylierten Si(100)-Wafer hergestellten Probe. Man sieht sofort, dass die Reflexe, die in der  $\theta - 2\theta$ -Geometrie einem Netzebenenabstand von  $24,24 \text{ \AA}$  zuzuordnen sind, nahezu komplett verschwunden sind. Einzig der Reflex 1. Ordnung bei  $2\theta = 3,64^\circ$  ist mit einer sehr geringen Intensität zu erkennen. Die zwei Reflexe bei  $2\theta = 23,5^\circ$  und  $27,5^\circ$  sind in dem Diffraktogramm der geheizten Probe ebenfalls verschwunden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich durch einen Vergleich der Streuintensitäten abschätzen, dass der polykristalline Anteil der Schicht  $< 1\%$  ist. Analog zu den zuvor diskutierten  $\theta - 2\theta$  Aufnahmen sieht man wieder einen Reflex bei ca.  $18.89^\circ$ . Dieser Reflex lässt sich wiederum nicht eindeutig zuzuordnen. Interessant hierbei ist allerdings der korrespondierende Netzebenenabstand von ca. vier bis fünf  $\text{\AA}$ . Dieser Wert hat in etwa die Größe eines Benzolringes.

Einkristalldaten wären von großem Interesse um sich ein noch genaueres Bild von der

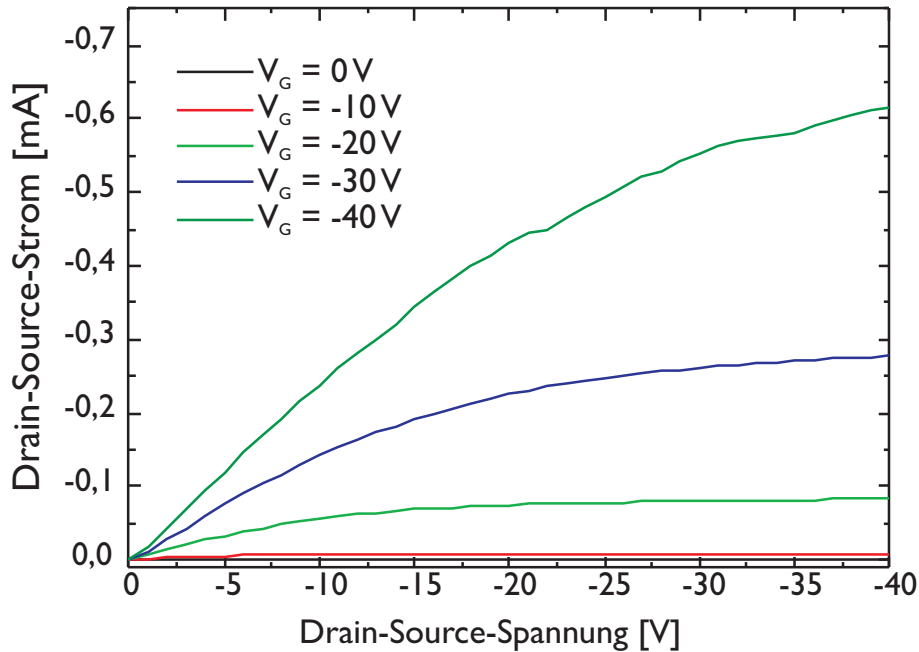


**Abbildung 8.10:** AFM Aufnahmen von 80 nm dicken Di-tetracen Filmen abgeschieden auf ein unbehandeltes Substrat (a) und abgeschieden auf ein OMS behandeltes, geheiztes Substrat (b).

Packungsstruktur des Di-tetracen zu machen. Damit wäre es z.B. möglich auch den Reflex bei  $18.89\text{\AA}$  zuzuordnen. Versuche zur Züchtung von Einkristallen zur genauen Bestimmung der Kristallstruktur schlugen allerdings bisher fehl.

Eine Oberflächenfunktionalisierung des Substrates und eine Erhöhung der Substrattemperatur während der Halbleiterabscheidung erhöhen nicht nur die Kristallinität der Schicht, sondern haben auch einen großen Einfluss auf das Kornwachstum und damit die Korngröße in den erhaltenen dünnen Schichten.<sup>25</sup> Um dies für die neuen Tetracen-Derivate zu untersuchen, wurden zusätzlich AFM-Aufnahmen an den für die Röntgenbeugungsexperimente hergestellten Proben durchgeführt. Abbildung 8.10 zeigt die erhaltenen AFM-Bilder für Di-tetracen auf dem ungeheizten Si(100)-Substrat (a) und die entsprechende Abbildung für Di-tetracen auf dem geheizten und funktionalisierten Si(100)-Substrat (b). Durch einen Vergleich der beiden Abbildungen ist sehr gut zu erkennen, dass die Erhöhung der Substrattemperatur wie erwartet zu der Bildung von größeren Körnern führt: Die Körner auf dem ungeheizten Substrat weisen eine mittlere Größe von etwa 40 nm auf, die mittlere Korngröße auf dem geheizten Substrat beträgt ca. 200 nm.

Abschließend kann man sagen, dass eine Hydrophobisierung der Isolatoroberfläche mit langkettigen Silanen und eine Erhöhung der Substrattemperatur das Schichtwachstum von Di-tetracen sehr positiv beeinflusst. Die erhaltenen Schichten weisen eine sehr hohe Kristallinität und einen sehr geringen polykristallinen Anteil ( $< 1\%$ ) auf. Ein Vergleich der so erhaltenen Diffraktogramme mit Röntgen-Beugungsexperimenten die an Pentacen-Einkristallen<sup>122</sup> vorgenommen wurden, zeigten, dass die Intensität der Reflexe nahezu gleich ist. Diese außergewöhnlich hohe Kristallinität des neuen Tetracen-Derivats lässt vermuten, dass durch eine weitere Optimierung der Halbleiterabscheidung sowie der Substratfunktionalisierung die elektronischen Eigenschaften weiter verbessert werden können.

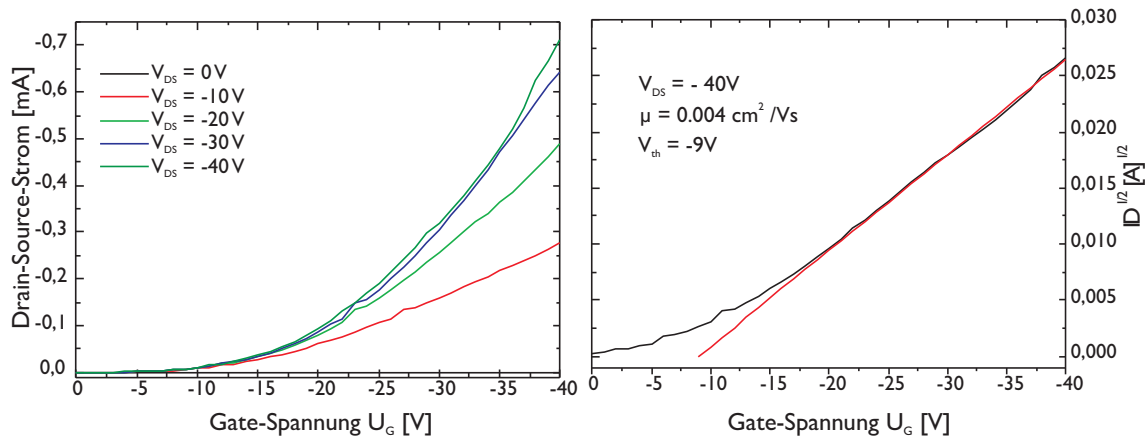


**Abbildung 8.11:** Ausgangskennlinienfeld von »TPT« auf einem unbehandelten Siliciumdioxidsubstrat. Hierbei wurde die Drainspannung in -1 V-Schritten, die Gatespannung in -10 V-Schritten durchfahren.

## 8.2 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol (»TPT«)

Um die elektronischen Eigenschaften von 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol (»TPT«) analog dem eben für Di-tetracen diskutierten Vorgehen zu charakterisieren wurden hieraus - ebenfalls analog zu der Vorgehensweise bei Di-tetracen - Bottom-Gate/Bottom-Kontakt-Transistoren hergestellt. Hierfür wurde eine 50 nm dicke Schicht von »TPT« auf ein gereinigtes, aber unfunktionalisiertes Transistorsubstrat abgeschieden. Die Substrattemperatur lag bei ca. 20 °C die Aufdampftrate der Verbindung betrug ca. 1 Å/s. Während der Abscheidung des organischen Halbleiters wurde das Substrat in Rotation versetzt, um ein möglichst homogenes Schichtwachstum zu erlangen. In Abbildung 8.11 ist das Ausgangskennlinienfeld eines »TPT«-Transistors für konstante Source-Gate-Spannungen ( $U_G$ ) dargestellt. Hierbei wurde die Gate-Spannung in -10 V-Schritten von 0 bis -40 V erhöht. Die Kennlinien verhalten sich gemäß der Transistorthorie und zeigen für kleine  $U_{DS}$  zunächst einen linearen Anstieg, der bei höheren  $U_{DS}$  aufgrund des »pinch offs« in einen Sättigungsbereich übergeht. Die lineare Zunahme des Source-Drain-Stromes ( $I_D$ ) bei kleinen  $U_{DS}$  deutet auch bei diesem Material auf eine gute Ladungsträgerinjektion, das heißt auf das Vorhandensein eines ohmschen Kontaktes des organischen Materials zu den Goldelektroden hin (vgl. Abbildung 2.6). Das mit Hilfe von Gleichung 2.14 bestimmte On-Off-Verhältnis des Transistors beträgt ca.  $1 \times 10^5$ .

Analog zu dem Ausgangskennlinienfeld entspricht auch das Transferkennlinienfeld der Transistorthorie (siehe Abbildung 8.12). Bei kleinen Gate-Spannungen ( $U_G$ ) ist der Source-



**Abbildung 8.12:** Transferkennlinien eines »TPT«-Transistors auf einem unbehandelten Transistorsubstrat (links) sowie die entsprechende Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen die Gate-Spannung bei einer Source-Drain-Spannung von 40 V (rechts).

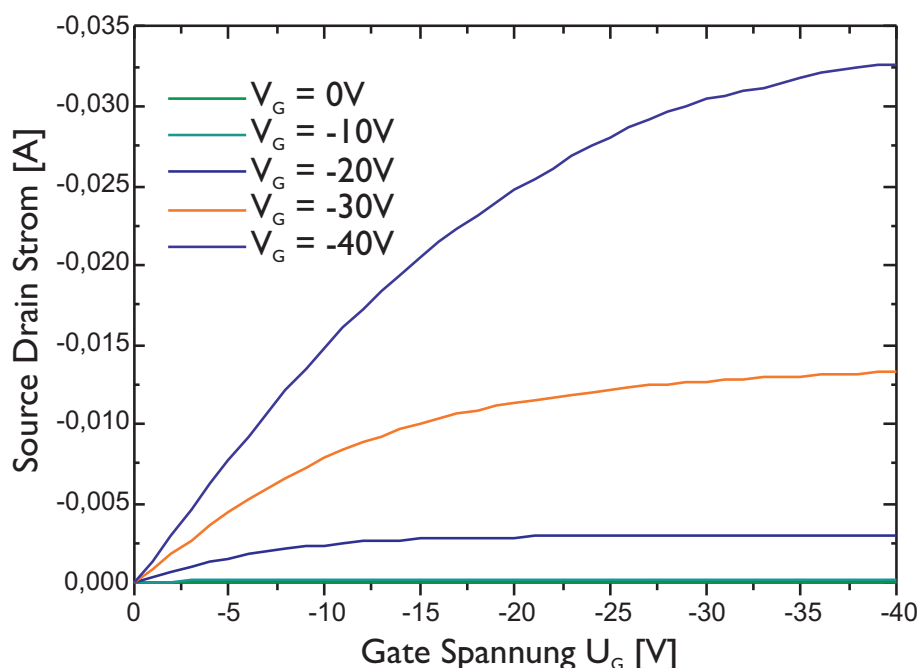
Drain-Strom  $I_D$  wie gewünscht nahezu unabhängig von  $U_{DS}$  und verläuft bei größeren Spannungen parabolisch. Aus den Transferkennlinien lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit » $\mu$ « und die Schwellspannung  $U_{th}$  bestimmen. Durch eine Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen  $U_G$  ergibt sich für die Ladungsträgerbeweglichkeit von TPT ein Wert von  $0,004 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und eine Schwellspannung ( $U_{th}$ ) von ca. -9 V. Der erhaltene Wert für die Ladungsträgerbeweglichkeit ist somit um den Faktor 10 schlechter als für Di-tetracen unter den entsprechenden Präparationsbedingungen, stellt aber vor dem Hintergrund der anderen bis heute in der Literatur publizierten Daten immer noch einen guten Wert dar. Da davon auszugehen war, dass die Eigenschaften des Halbleiters im Transistor durch eine Variation der Abscheidungsbedingungen noch weiter optimiert werden können, wurden weitergehende Untersuchungen angeschlossen.

### Einfluss der Oberflächenbehandlung

Ausgehend von den Erkenntnissen die bei der Fertigung von Di-tetracen-Transistoren erhalten wurden, wurden bei der Herstellung von »TPT«-Transistoren nun ebenfalls Modifizierungen der Isolatoroberfläche vorgenommen. So sollten die elektronischen Eigenschaften der Transistoren insbesondere durch ein optimiertes Schichtwachstums zu verbessern sein. Dazu wurde, analog der Vorgehensweise in Kapitel 8.1, das gereinigte und aktivierte Substrat mit Octadecyldimethylchlorsilan (»OMS«) umgesetzt und so die Oberfläche hydrophobisiert. Daraufhin wurde TPT auf das Substrat abgeschieden. Die Aufdampftrate des organischen Halbleiters betrug ca.  $1 \text{ Å/s}$ , die Substrattemperatur war  $20^\circ\text{C}$ . In Abbildung 8.13 ist das Ausgangskennlinienfeld ( $U_G = 0 - -40 \text{ V}$ ) eines auf diese Weise erhaltenen Transistors dargestellt. Erwartungsgemäß verhalten sich die Kennlinien gemäß der Theorie und zeigen einen linearen Anstieg für kleine  $U_{DS}$ , der bei höheren Source-Drain-Spannungen in einen Sättigungsbereich übergeht. Das On/Off-Verhältnis beträgt ca.  $1 \times 10^6$ . Auch in diesem Fall treten keine Kontaktwiderstände auf.

In Abbildung 8.14 sind die Transferkennlinien (links) und eine Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen



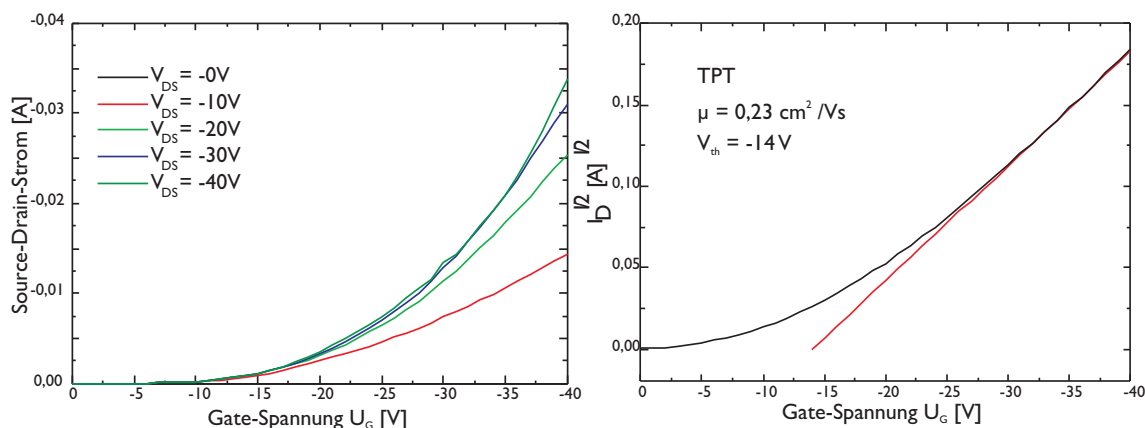


**Abbildung 8.13:** Ausgangskennlinienfeld eines TPT Transistors auf einem OMS behandelten Substrat. Die Aufdampfrate betrug  $1 \text{ Å/s}$ . Die Drainspannung wurde in  $-1 \text{ V}$ -Schritten, die Gatespannung in  $-10 \text{ V}$ -Schritten durchfahren.

$U_G$  (rechts) dargestellt. Die Transferkennlinien zeigen ein den theoretischen Vorhersagen entsprechendes Verhalten. Aus der Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen die Gate-Spannung ( $U_G$ ) lässt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit » $\mu$ « und die Schwellspannung ( $U_{th}$ ) bestimmen. Eine lineare Anpassung an die Messwerte ergibt für die Ladungsträgerbeweglichkeit von »TPT« einen Wert von  $0,23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Source/Drain-Spannung von  $-40 \text{ V}$ , die dazugehörige Schwellspannung ( $U_{th}$ ) beträgt ca.  $-14 \text{ V}$ . Die gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten sind etwas schlechter als die für Di-tetracen. Der erhaltene Wert ist allerdings immer noch mehr als 2 mal so hoch als bei den besten soweit hergestellten Tetracen-Transistoren,<sup>63</sup> die eine maximale Ladungsträgerbeweglichkeit von  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nach sehr intensiven Optimierungen aufwiesen. Zudem weist das Material, im Gegensatz zu Tetracen, keine Kontaktwiderstände auf, so dass man von einer besseren Ladungsträgerinjektion ausgehen kann.

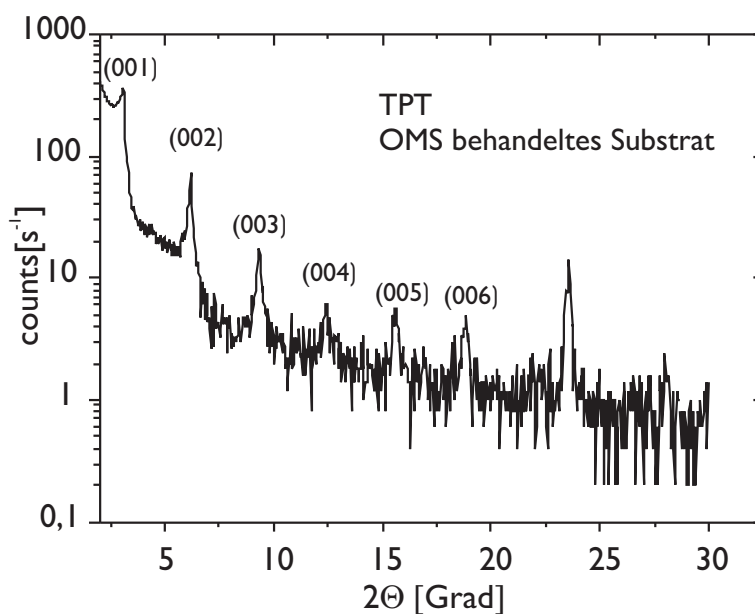
Um nähere Aussagen über die Struktur von »TPT«-Schichten treffen zu können, wurden auch hier Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Hierfür wurden die Proben - wie zuvor in Kapitel 8.1 beschrieben - bei Raumtemperatur präpariert. Abbildung 8.15 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm von »TPT« in der Bragg-Brentano-Geometrie. Die Kristallinität der dünnen Schichten ist nicht so hoch wie für die entsprechenden Di-tetracen-Proben. Es können allerdings immer noch Reflexe bis zur 6. Ordnung erkannt und zugeordnet werden. Sie korrespondieren zu einem Netzebenenabstand von  $28,67 \text{ Å}$ . Dieser Netzebenenabstand ist wie erwartet größer als für Di-tetracen, da die Molekülachse um eine Phenylen-einheit verlängert worden ist. Damit konnte hier trotz der weiteren Erhöhung des Aspekt-



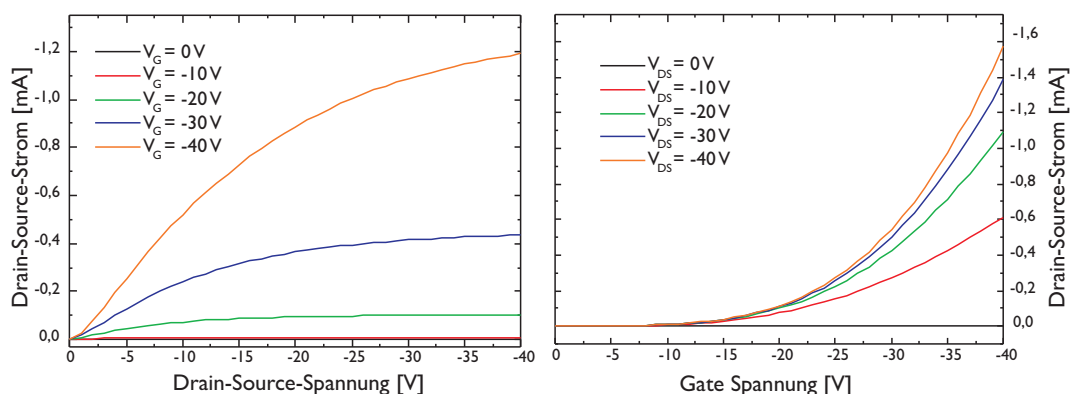


**Abbildung 8.14:** Transferkennlinien eines »TPT«-Transistors auf einem »OMS«-beschichteten Substrat (links), sowie die entsprechende wurzelförmige Auftragung des Source-Drain Stroms gegen die Gate-Spannung bei einer Source-Drain-Spannung von -40 V(rechts).

Verhältnisses gegenüber Di-tetracen die Kristallinität der Schichten nicht weiter erhöht werden. Durch eine weitere Optimierung der Präparationsbedingungen sollte sich diese aber vermutlich noch deutlich verbessern lassen, was aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr möglich war. Aus dem berechneten Netzebenenabstand von 28,67 Å ist zu schließen, dass die Moleküle, analog zu Tetracen und auch Pentacen, weitgehend aufrecht auf der Substratoberfläche stehen.



**Abbildung 8.15:** Röntgendiffraktogramm von »TPT« in Bragg-Brentano-Geometrie auf einem mit »OMS« behandelten Siliciumwafer (100). Die ermittelten Netzebenenabstände weisen einen Wert von 28,67 Å auf.

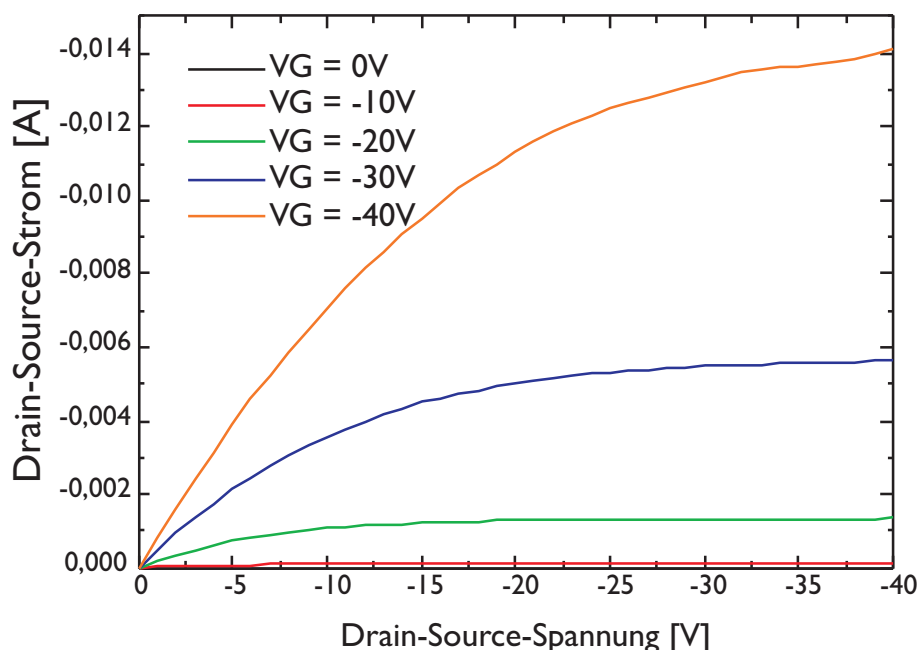


**Abbildung 8.16:** Ausgangskennlinien (links) und Transferkennlinien (rechts) von »TTT« auf nicht hydrophobisiertem Siliciumdioxid. Bei den Ausgangskennlinien wurde die Drainspannung in -1 V-Schritten, die Gatespannung in -10 V-Schritten durchfahren. Bei den Transferkennlinien wurde die Gatespannung in -1 V und die Drainspannung in -10 V-Schritten durchfahren.

### 8.3 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen (»TTT«)

Um festzustellen ob 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen als organischer Halbleiter ebenso einen »Feldeffekt« zeigt wie die zuvor diskutierten Verbindungen, wurden analog zu der vorherigen Arbeitsweise »TTT«-Transistoren auf einem unbehandelten Siliciumdioxid-Substrat hergestellt. Die Aufdampftrate betrug wiederum  $1 \text{ \AA/s}$ , die Substrattemperatur  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Abbildung 8.16 zeigt einen typischen Kennlinienverlauf für einen »TTT«-Transistor. Hierbei stellt die linke Abbildung das Ausgangskennlinienfeld, der rechte Teil das dazugehörige Transferkennlinienfeld dar. Der Verlauf der Ausgangskennlinien lässt eindeutig auf eine Anreicherungsschicht positiver Ladungsträger in der organischen Schicht schließen: Sie verlaufen bei kleinen Source-Drain-Spannungen linear und gehen dann bei höheren  $U_{DS}$  in einen Sättigungsbereich über. Die Transferkennlinien (rechts) verhalten sich ebenso gemäß der Transistorthorie und zeigen einen typischen Kurvenverlauf. Die ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten weisen einen Wert von  $\mu = 0,015 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $U_{DS} = -40 \text{ V}$  auf. Das On-Off-Verhältnis des Transistors beträgt  $1 \times 10^6$ , die ermittelte Schwellspannung  $U_{th}$  weist einen Wert von  $-16 \text{ V}$  auf. Die lineare Anlaufcharakteristik bei kleinen Drainspannungen deutet wiederum auf einen ohmschen Kontakt zwischen organischem Material und Gold-Elektrode hin.

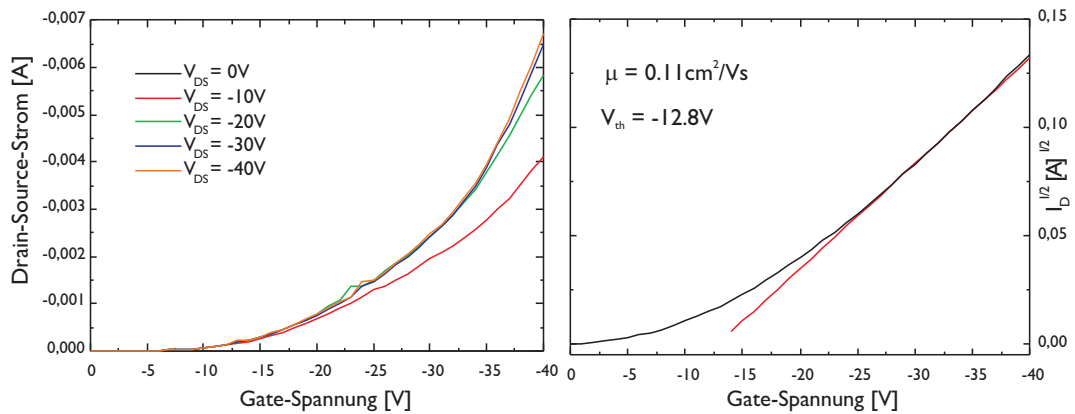
Um die elektronischen Eigenschaften der Transistoren bzw. der abgeschiedenen Halbleiterschicht zu verbessern, wurden daraufhin Transistoren auf »OMS«-behandelten, hydrophobisierten Substraten hergestellt. Die Aufdampftrate betrug wiederum  $1 \text{ \AA/s}$ , die Substrattemperatur  $293 \text{ K}$ . In Abbildung 8.17 ist ein repräsentatives Ausgangskennlinienfeld für einen so erhaltenen »TTT«-Transistor abgebildet. Wie erwartet zeigt auch dieses Bauteil einen linearen Verlauf der Kennlinien bei kleinen  $U_{DS}$ , der im weiteren Verlauf in eine Sättigung übergeht. Auch in diesem Fall ist aufgrund des linearen Verlaufes bei kleinen  $U_{DS}$  (vgl. Abbildung 2.6) von einem ohmschen Kontakt zwischen dem organischen Halbleiter und der Gold-Elektrode auszugehen.



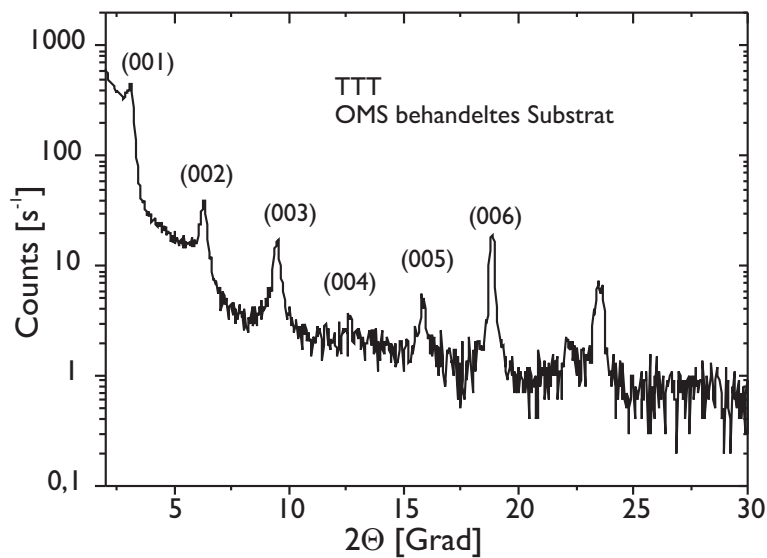
**Abbildung 8.17:** Ausgangskennlinienfeld eines *TTT*-Transistors auf einem OMS-behandelten und ungeheizten Substrat. Die Aufdampftrate betrug  $1 \text{ \AA/s}$ . Die Drainspannung wurde in  $-1 \text{ V}$  Schritten, die Gatespannung in  $-10 \text{ V}$  Schritten durchfahren.

Die dazugehörigen Transferkennlinien (links) und eine Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen  $U_G$  (rechts) sind in Abbildung 8.18 wiedergegeben. Das Transferkennlinienfeld zeigt wiederum ein den theoretischen Vorhersagen entsprechendes Verhalten: Bei kleinen  $U_G$  ist der Source-Drain-Strom unabhängig von  $U_{DS}$  und zeigt einen parabolischen Verlauf. Aus der Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen  $U_G$  ergibt sich für die Ladungsträgerbeweglichkeit ein Wert von  $\mu = 0,11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $U_{DS} = -40 \text{ V}$ . Das dazugehörige On-Off-Verhältnis beträgt  $1 \times 10^6$ . Die ermittelte Schwellenspannung weist einen Wert von ca.  $-13 \text{ V}$  auf. Durch die Funktionalisierung der Oberfläche konnte die Ladungsträgerbeweglichkeiten damit auch hier wieder um einen Faktor von ca. 10 verbessert werden. Somit sind auch diese Werte, obwohl schlechter als bei Di-tetracen oder auch TPT, besser als alle unter analogen Bedingungen sonst hergestellten und in der Literatur beschriebenen Tetracen-Transistoren.

Um Aussagen über den Netzebenenabstand machen zu können, wurden an ca.  $50 \text{ nm}$  dicken »TTT«-Schichten auf Si(100)-Wafeln Röntgenbeugungsmessungen in  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie durchgeführt. Abbildung 8.19 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer »TTT«-Schicht, die bei einer Substrattemperatur von  $20^\circ\text{C}$  und einer Aufdampftrate von  $1 \text{ \AA/s}$  hergestellt wurde. Die Reflexe bis zur 6. Ordnung sind einem Netzebenenabstand von  $28,4 \text{ \AA}$  zuzuordnen. Der kristalline Ordnungsgrad in der »TTT«-Schicht unter identischen Präparationsbedingungen ist geringer als in den entsprechenden »TPT«- oder insbesondere den Di-tetracen-Schichten. Aber auch hier bieten sich für weitere Arbeiten Optimierungen der Präparationsbedingungen an, um sowohl das Schichtwachstum als auch die daraus resultierenden Transporteigenschaften zu verbessern.



**Abbildung 8.18:** Transferkennlinien eines »TTT«-Transistors auf einem mit »OMS« beschichteten Substrat (links), sowie die entsprechende Auftragung von  $\sqrt{I_D}$  gegen die Gate-Spannung bei einer Source-Drain-Spannung von -40 V (rechts).



**Abbildung 8.19:** Röntgendiffraktogramm von »TTT« auf einem mit »OMS« behandelten Siliciumwafer (100). Die ermittelten Netzebenenabstände weisen einen Wert von  $28,4 \text{ \AA}$  auf.

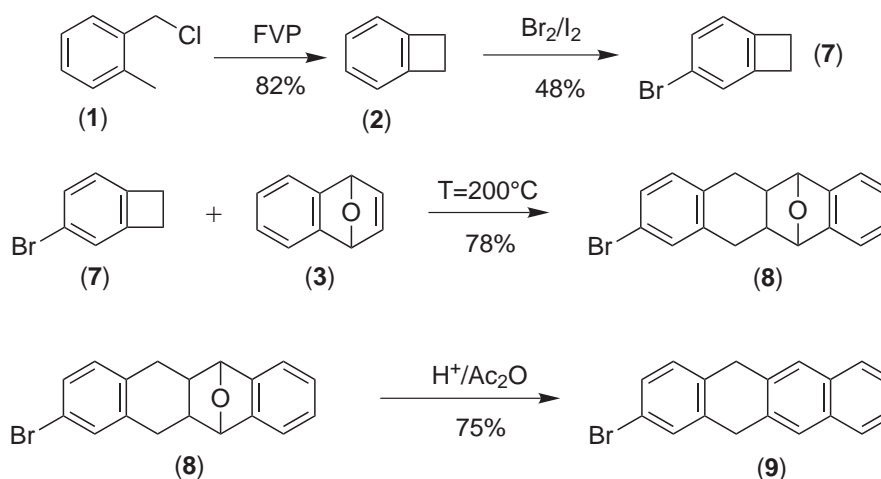
## 9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, neue, leistungsfähige organische Halbleiter für die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren herzustellen und deren elektronischen Materialeigenschaften in O-FETs zu charakterisieren. Die Motivation hierfür war, dass die heute noch zumeist genutzten organischen Halbleiter, im Falle von niedermolekularen Verbindungen Pentacen und Tetracen, bei polymeren Halbleitern Polythiophen, eine Reihe von Nachteilen aufweisen. Diese sind im Falle von Pentacen eine geringe oxidative Stabilität und parallel auftretende Kristallmodifikationen, die die Verwendung in Transistoren negativ beeinflussen. Tetracen weist im Vergleich zu Pentacen eine geringere Kristallinität und Kontaktwiderstände zu den Elektroden auf, so dass die Materialeigenschaften eine Größenordnung schlechter als bei Pentacen sind. Der Nachteil von Polythiophenen liegt in einer geringen Kristallinität primär hergestellter Schichten gepaart mit einer nur unzureichend möglichen thermischen Nachbehandlung um die Kristallinität zu erhöhen. Basierend auf dieser Ausgangslage sollte daher versucht werden, die Eigenschaften organischer Halbleiter für O-FET-Anwendungen nachhaltig zu verbessern.

Im Falle der niedermolekularen Verbindungen sollten durch gezielte strukturelle Modifikationen von Tetracen dessen Aspekt-Verhältnis erhöht werden, um so die Kristallinität der neuen Verbindungen gegenüber Tetracen zu erhöhen. Dadurch sollte es möglich sein die Transistoreigenschaften wesentlich zu verbessern. Erreicht werden sollte dies durch die Umsetzung von funktionalisierten Tetracenen mit anderen aromatischen Bausteinen, wie z.B. Phenylen-Einheiten. Zusätzlich sollte versucht werden, lösliche Acenderivate bzw. polymergebundene Tetracene darzustellen. Der Schlüssel für all diese Umsetzungen stellte die Verfügbarkeit von in 2-Position funktionalisierten Tetracenderivaten in hinreichenden Mengen dar. Einzig durch eine Funktionalisierung in dieser Position ist es nämlich möglich, das Aspekt-Verhältnis der neuen Verbindungen positiv zu beeinflussen.

Zu Beginn dieser Arbeit waren keine Synthesewege bekannt, die eine einfache und selektive Funktionalisierung eines Tetracengrundgerüsts ermöglichten. Daher wurde eine Synthesestrategie entwickelt, die erstmalig eine Synthese von 9-Brom-6-11-dihydrotetracen (**9**) bzw. 2-Bromtetracen (**10**) ermöglichte.

In Abbildung 9.1 ist die hierfür entwickelte Syntheseroute gezeigt. Der Ausgangspunkt für die Darstellung von **9** ist eine Flashvakuumpyrolyse von  $\alpha$ -Chlor-o-xylol (**1**). Diese ermöglichte es nach erfolgter umfangreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen, Benzocyclobuten (**2**) in einer einfachen Reaktion in großen Mengen herzustellen. Dieses wurde daraufhin elektrophil mit Brom substituiert, so dass 4-Brombenzocyclobuten (**7**) als ein regioselektiv funktionalisierter Grundbaustein erhalten wurde. Die Schlüsselreaktion bei dem in dieser Arbeit entwickelten Syntheseweg stellt die anschließende thermische [4+2] Cyclo-

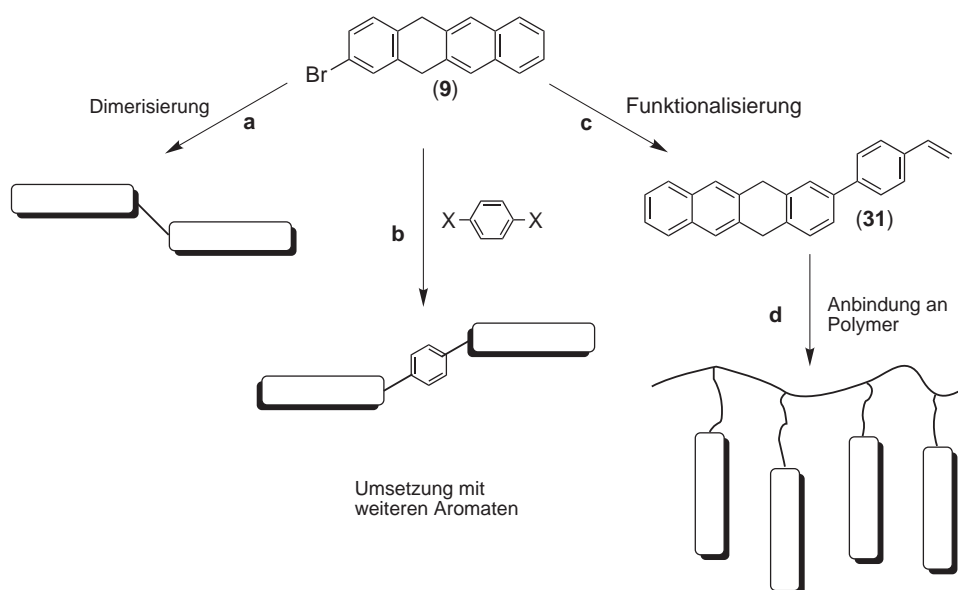


**Abbildung 9.1:** Darstellung von 9-Brom-6,11-dihydrotetracen.

addition zwischen diesem substituierten Benzocyclobuten (7) als Dien-Komponente und einem »Naphthalin-endoxid« 3 als Dienophil dar. Ausgehend von diesem Diels-Alder-Produkt 8 das in sehr guten Ausbeuten zugänglich war, wurde durch eine anschließende saure Dehydratisierung das gewünschte 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) erhalten. Mit diesem 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) konnten die weiteren Umsetzungen vorgenommen werden, zum einen um das Aspekt-Verhältnis von Tetracen drastisch zu erhöhen, zum anderen um Tetracenderivate an Polymere anzubinden. Abbildung 9.2 zeigt schematisch diese Reaktionen.

Eine synthetisch sehr elegante Route um das Aspekt-Verhältnis von Tetracen zu erhöhen stellt eine Ni[o]-medierte Yamamoto-Kupplung dar (vgl. Abbildung 9.2 a). Hierbei wurde 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) zunächst dimerisiert. Die anschließende oxidative Dehydrierung ergab erstmalig Di-tetracen (12). Durch diese Umsetzung konnte das Aspekt-Verhältnis gegenüber Tetracen nahezu verdoppelt werden, so dass ein Material mit einer außergewöhnlich hohen Kristallinität erhalten wurde.

Zusätzlich zu der Dimerisierung von Tetracen wurde eine weitere Möglichkeit genutzt, um das Aspekt-Verhältnis der neuen Oligoacene zu erhöhen (vgl. Abbildung 9.2 b). Diese beruhte auf der Umsetzung von 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9) mit Aryldiboronsäuren bzw. Thiophendistannanen unter Palladiumkatalyse nach Suzuki bzw. Stille. Diese Route ermöglichte die Synthese von gemischten Di(tetracenyl)-arylen-Derivaten. Die hergestellten Substanzen ließen sich wiederum sehr gut reinigen und wiesen eine sehr hohe thermische Stabilität auf. Zusätzlich konnte auf diesem Wege ein Alkyl-substituiertes Di(tetracenyl)-arylen-Derivat hergestellt werden, das gegenüber den unsubstituierten Derivaten eine deutlich höhere Löslichkeit aufwies. Eine umfangreiche Charakterisierung belegte die sehr hohe Reinheit aller neuen Verbindungen. Die erzielten Ausbeuten waren, auch für die Zwischenprodukte, durchweg sehr hoch. Zusammenfassend lässt sich für die Synthese der neuen niedermolekularen Halbleiter sagen, dass sich die in Kapitel 3.1 erdachte Synthesestrategie als ein großer Erfolg erwies.



**Abbildung 9.2:** Schematische Darstellung für die vorgenommenen Umsetzungen von 9-Brom-6,11-dihydrotetracen (9.)

Darüberhinaus sollten im Rahmen dieser Arbeit Tetracenderivate an Polymere angebunden werden, um somit die Eigenschaften von Polymeren mit denen von niedermolekularen Halbleitern zu kombinieren (vgl. Abbildung 9.2 c). Hierbei gelang zum ersten Mal die Darstellung des Styroldihydrotetracenderivates 31 in guten Ausbeuten wie auch dessen polymeranaloge Anbindung an Polysiloxane mittels einer Platin-katalysierten Hydrosilylierung. Es konnte unter den im Rahmen dieser Arbeit getesteten Bedingungen eine Reihe von Polymeren mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden und Kettenlängen hergestellt werden. Die anschließende polymeranaloge Dehydrierung führte allerdings völlig überraschend zu einem weitgehenden Abbau der Polymere.

Um die neuen Verbindungen hinsichtlich ihrer elektronischen Materialeigenschaften zu untersuchen wurde im Anschluss an die Synthese, zunächst die Lage der Grenzorbitale bestimmt. Dabei zeigte es sich mittels UPS-Spektroskopie, dass die Derivatisierung von Tetracen zu einer sehr guten energetischen Anpassung der HOMO-Niveaus an die Austrittsarbeit von Gold führte. Dies stellt einen großen Fortschritt im Vergleich zu Tetracen dar, dessen HOMO-Niveau nicht an die Austrittsarbeit von Gold angepasst ist. Ausgehend von diesen Untersuchungen wurden im folgenden die neuen Substanzen hinsichtlich ihrer Eignung in organischen Feldeffekttransistoren (O-FETs) getestet. Hierbei zeigte sich, dass die Derivatisierung von Tetracen zu sehr guten Substanzen für die Anwendung in O-FETs führte. Sie weisen sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten bei einem gleichzeitig guten On-Off-Verhältnis auf. Die Di-tetracenyl-arylen-Derivate 18 und 25 besitzen Ladungsträgerbeweglichkeiten, die zwischen denen von unsubstituiertem Tetracen und Pentacen liegen. Die ermittelten Werte sind höher als  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und stellen somit im Vergleich zu der Literatur sehr gute Werte dar. Bei diesen Substanzen können die Eigenschaften sicherlich durch eine Optimierung der Halbleiterabscheidung noch weiter verbessert werden. Zeitgleich zu der



Anfertigung dieser Arbeit publizierte eine Gruppe aus Stanford, von 3M und der University of Minnesota ein ähnliches Derivat.<sup>123</sup>

Die Dimerisierung von Tetracen zu Di-tetracen (12) ergab zudem einen der besten jemals synthetisierten organischen Halbleiter für die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren. Die Kristallinität dünner Di-tetracen-Schichten ist außergewöhnlich hoch. Die hierbei festgestellten Transistoreigenschaften sind dadurch sehr gut. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten auf einem silylierten und geheizten SiO<sub>2</sub>-Substrat weisen Werte von 0,5–0,64 cm<sup>2</sup>/Vs bei Gate-Spannungen ( $V_G$ ) von nur 20 V auf. Sehr bemerkenswert bei Di-Tetracen ist weiterhin, dass schon die Abscheidung des Halbleiters bei Raumtemperatur auf ein einfaches Transistorsubstrat Ladungsträgerbeweglichkeiten von ca. 0,3 cm<sup>2</sup>/Vs ergab. Die ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten liegen in dem Bereich der besten Pentacen-Transistoren, die unter analogen Bedingungen auf einem SiO<sub>2</sub> Substrat nach langwierigen Optimierungen erhalten wurden - wobei die für Pentacen Transistoren erhaltenen Werte zusätzlich auch noch bei *wesentlich höheren Gate-Spannungen* gemessen wurden. Zudem ist es sicherlich möglich, durch weitere Optimierungen der Halbleiterabscheidung die Transistoreigenschaften noch weiter zu verbessern.

Auf der Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit bieten sich eine ganze Reihe von weitergehenden Arbeiten an. Zum einen können basierend auf der hier entwickelten Synthese-Route viele weitere Tetracen-Derivate für die Anwendung in opto-elektronischen Bauelementen hergestellt werden. Bis dato sind keine Materialien bekannt, deren Grenzorbitallagen für eine ambipolare Ladungsträgerinjektion gut geeignet sind. Dies wäre sehr wünschenswert für die Optimierung von komplementären Schaltkreisen. Basierend auf den Ergebnissen von Di-tetracen bietet es sich an, diese Dimerisierungs-Strategie auf Pentacen anzuwenden. Hierdurch könnte vermutlich ein Material hergestellt werden, das, neben seiner vermutlich außerordentlich hohen Kristallinität, sehr gut für n-halbleitende bzw. ambipolare Transistoren geeignet wäre. Darüberhinaus können weitere Di(tetraceny)-arylen-Derivate hergestellt werden, um genauere Untersuchungen hinsichtlich Struktur/Eigenschafts Beziehungen zu machen.

Die erstmalig gelungene Anbindung von Dihydrotetracenderivaten an Polymere lässt vermuten, dass es durch schonendere Syntheserouten möglich wird, in folgenden Arbeiten Tetracen-Seitenketten an Polymere anzubinden. Zusätzlich wäre es sehr interessant Hauptketten-Polytetracen-Copolymere zu synthetisieren. Auch dies sollte basierend auf den hier aufgeführten Ergebnissen möglich sein.

Zusätzlich zu den synthetischen Arbeiten lassen sich aber auch eine Reihe von weiteren physikalischen Untersuchungen durchführen. Es wäre z.B. sehr interessant Einkristalle der neuen Tetraceny-Derivate herzustellen. Aus diesen Einkristallen könnte man zum einen die Kristallstruktur der neuen Verbindungen bestimmen, aber auch Einkristall-Transistoren herstellen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse könnten dann z.B. mit Time Of Flight-Messungen verglichen werden, die ebenfalls an Einkristallen durchgeführt werden können.

Abschliessend lässt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit der Schluss ziehen, dass es mittels durchdachter struktureller Modifikationen von Molekülen möglich ist, deren physikalischen Eigenschaften ganz gezielt zu beeinflussen. Hierdurch lassen sich - sozusagen maßgeschneidert - Materialien hinsichtlich ihrer Anwendung optimieren. Dies lässt erwarten, dass das Gebiet der organischen Materialsynthese in Zukunft noch sehr viel Spielraum für weitere sehr interessante Arbeiten und auch gänzlich neue Anwendungsfelder bietet.

# 10 Experimenteller Teil

## 10.1 Vorbemerkungen

Alle verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, Fluka und Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt (soweit nicht anders bei den einzelnen Experimenten erwähnt). Diethylether, Hexan, THF, Toluol und Xylol wurden jeweils vor Benutzung mit Natrium/ Benzophenon unter einer Stickstoffatmosphäre getrocknet und frisch destilliert. Furan wurde mit Hilfe von  $\text{CaH}_2$  getrocknet und vor Benutzung frisch destilliert. Die deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero, Kastellaun bezogen.

Reaktionen unter einer Schutzgasatmosphäre wurden mit Hilfe von Standard-Schlenck-Techniken und einer Glove-Box (MBraun, Unilab-System) durchgeführt.

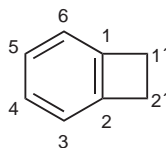
Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde sowohl auf einem Bruker AC300 Spektrometer (300 MHz im  $^1\text{H}$  Kanal und 75 MHz im  $^{13}\text{C}$  Kanal) als auch auf einem Bruker Avance 500 Spektrometer mit 500 MHz für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und 125 MHz für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren durchgeführt. Die 2-D-NMR-Spektren wurden ebenfalls auf dem Bruker Avance 500 Spektrometer erhalten. Soweit nicht anders erwähnt, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Als interner Standard wurde bei  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen Tetramethylsilan (TMS) und bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.0$  ppm) verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in parts per million (ppm) relativ zum jeweiligen internen Standard angegeben. Die Abkürzungen für die Aufspaltungsmuster sind »s« für Singulett, »d« für Duplett, »t« für Triplet, »q« für Quartett sowie »m« für Multiplett. Die Zuordnung der Signale erfolgte nach der Nummerierung der H-Atome in den jeweiligen Abbildungen.

Die Massenspektren wurden auf einem FINNIGAN MAT 95 Spektrometer mit EI-Ionisierung und auf einem MALDI 4-Massenspektrometer der Firma Kratos Analytical gemessen.

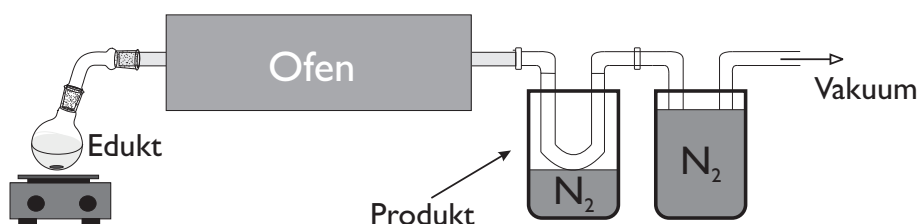
Die Festkörper-UV/Vis-Spektren wurden mit einem Lambda 900 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer, die Photolumineszenz-Messungen auf einem Cary-Eclipse der Firma Varian gemessen.

Die GPC-Chromatogramme wurden in THF mit Toluol als internem Standard gemessen. Die Flußrate betrug 1 ml/min. Die Detektion erfolgte mit einem Waters UV 486 UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm sowie mit einem Waters RI 410. Die Messungen wurden auf einem Säulensatz der Firma PSS für niedermolekulare Polymere (SDV 1.000.000, SDV 100.000, SDV 1000) durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte bei sämtlichen Messungen mit niedermolekularen Polystyrolstandards niedriger Polydispersität der Firma PSS.

## 10.2 Benzocyclobuten (2)



In einem 100 mL-Rundkolben werden 10 g (71.118 mmol, 1 eq.)  $\alpha$ -Chlor-o-xylol entgast. Bei einem Druck von  $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-2}$  mbar wird die Substanz horizontal durch einen mit Quarzraschigringen gefüllten Pyrolyseofen, dessen Temperatur 795 °C beträgt, geleitet (siehe Abbildung 10.1). Zwei Kühlfallen, gefüllt mit flüssigem Stickstoff, fangen die gasförmigen Reaktionsprodukte hinter dem Ofen auf. Die Füllhöhe des ersten Dewar-Gefäßes mit flüssigem Stickstoff liegt unter der Eintauchtiefe der Kühlfalle. Die Reaktion ist beendet, sobald das gesamte Edukt verdampft ist. Die Reaktion wird fünfmal wiederholt, um eine ausreichende Rohsubstanzmenge zu erhalten (ca. 30 g). Um das als Nebenprodukt entstehende HCl-Gas zu neutralisieren, wird das Rohprodukt in 250 mL 15%iger NaOH-Lösung aufgenommen und anschließend dreimal mit jeweils 200 mL n-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit dest. Wasser gewaschen, die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Benötigt man sehr reines Produkt, wird der ölige Rückstand unter starkem Rühren in 250 mL DMSO gelöst. Daraufhin gibt man 5 eq. gepulvertes KOH-Pulver pro einem eq. nicht umgesetztes Edukt zu der Lösung. Das Gemisch wird vier Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird abfiltriert, 300 mL dest. Wasser zugesetzt und dreimal mit 200 mL n-Hexan extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Lösungen solange mit dest. Wasser gewaschen, bis die organische Phase neutral ist. Man trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das erhaltene gelbe Öl wird bei einem Druck von ca. 14 mbar destilliert. Bei einer Temperatur von etwa 49 °C erhält man ein farbloses Öl mit einer Ausbeute von 82%.

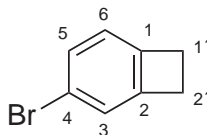


**Abbildung 10.1:** Schematischer Aufbau einer FVP-Apparatur.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.24$  (s, 4H,  $\text{H}^{1,2'}$ ); 7.1 (ddd, 2H,  $\text{H}^{3,6}$ ); 7.25 (ddd, 2H,  $\text{H}^{4,5}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=29.780$  ( $\text{C}^{1,2'}$ ); 122.694 ( $\text{C}^{4,5}$ ); 126.684 ( $\text{C}^{3,6}$ ); 146.062 ( $\text{C}^{1,2}$ )

### 10.3 4-Brombenzocyclobuten (7)

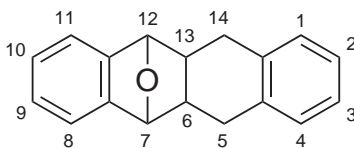


9 g (86.412 mmol, 1 eq.) Benzocyclobuten werden in 80 mL Eisessig gelöst und mit 250 mg Iod versetzt. Der Lösung werden bei Raumtemperatur langsam 15,15 g (694.8 mmol, 1.1 eq.) Brom, gelöst in 15 mL Eisessig, zugegeben und die Reaktion unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur drei Tage gerührt. Anschließend wird die rotbraune Lösung in dest. Wasser gegossen und n-Hexan zugegeben. Um das überschüssige Brom zu entfernen, wird die organische Phase mit 2N KOH gewaschen, bis die rote Farbe verschwindet. Daraufhin wäscht man mit dest. Wasser, trocknet die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das farblose bis hellgelbe Öl wird zunächst säulenchromatographisch gereinigt, wobei Kieselgel als stationäre und n-Hexan als mobile Phase dient. Anschließend wird die erhaltene Lösung bei einem Druck von 14 mbar und einer Temperatur von 89 °C destillativ gereinigt. Man erhält 7,37 g (47%) einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.041 (t, 4H,  $\text{H}^{1,2'}$ ), 6.837 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.111 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ), 7.249 (d, 1H,  $\text{H}^5$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 29.325 ( $\text{C}^{1'}$ ); 29.606 ( $\text{C}^{2'}$ ); 120.629 ( $\text{C}^4$ ), 124.476 ( $\text{C}^5$ ), 126.070 ( $\text{C}^6$ ), 130.020 ( $\text{C}^3$ ), 144.344 ( $\text{C}^1$ ), 147.442 ( $\text{C}^2$ )

### 10.4 7,12-Epoxy-5,5',6,7,12,13,14,14'-hexahydro-tetracen (4)



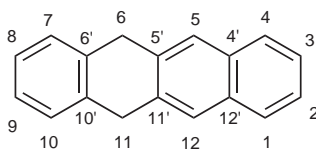
1,86 g (17,89 mmol, 1 eq.) »BCB« und 2,58 g (17,89 mmol, 1 eq.) 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin werden in 50 mL entgastem Toluol unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in einem Autoklaven bei 5 bar Überdruck und 215 °C Ölbadtemperatur 20 Stunden unter Rühren erhitzt. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht es mit kaltem Ethanol. Daraufhin wird die Mutterlauge im Vakuum eingengt, der Rückstand aus Toluol umkristallisiert und wiederum mit Ethanol gewaschen.

Trocknen der vereinigten Fraktionen ergibt das gewünschte Produkt als blassgelben Feststoff in 78% Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.93$  (m, 2H,  $\text{H}^{6,13}$ ), 2.66 + 2.92 (m, 4H,  $\text{H}^{5,14}$ ), 5.049 (s, 2H,  $\text{H}^{7,12}$ ), 7.055 + 7.16 (dd, 8H,  $\text{H}^{1,2,3,4 + 8,9,10,11}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 33.51$  ( $\text{C}^{5,14}$ ); 43.29 ( $\text{C}^{6,13}$ ); 85.01 ( $\text{C}^{7,12}$ ), 119.33 + 126.6 + 126.98 + 127.28 ( $\text{C}^{1,4+2,3+8,11+9,10}$ ), 139.36 ( $\text{C}^{7',11'}$ ), 146.05 ( $\text{C}^{4',14'}$ )

## 10.5 6,11-Dihydro-tetracen (5)



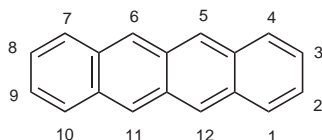
Zu einer Lösung von 0.450 g (1.812 mmol, 1 eq.) 7,12-Epoxy-5,5',6,7,12,13,14,14'-hexahydro-tetracen in 15 mL Essigsäureanhydrid werden durch einen Dimrothkühler langsam 2 mL konzentrierte HCl zugetropft und das Reaktionsgemisch im Anschluss 20 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung unter Rühren langsam in Eiswasser gegeben und darin ausgefällt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit dest. Wasser und MeOH gewaschen. Durch Umkristallisation aus Toluol und Trocknen im Hochvakuum erhält man 6,11-Dihydro-tetracen als gelben, kristallinen Feststoff in 81% Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.00$  (s, 4H,  $\text{H}^{6,11}$ ); 7.15 (dd, 2H,  $\text{H}^{7,10}$ ); 7.26 (dd, 2H,  $\text{H}^{7,10}$ ); 7.35 (dd, 2H,  $\text{H}^{3,2}$ ); 7.67 (dd, 2H,  $\text{H}^{5,12}$ ); 7.73 (s, 2H,  $\text{H}^{4,1}$ );

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ , 230,11; gefunden 230

## 10.6 Tetracen (6)

Zu 150 mg (0.651 mmol, 1 eq.) 6,11-Dihydro-tetracen, gelöst in 10 mL abs. Toluol werden unter einer Stickstoffatmosphäre 163 mg (0.718 mmol, 1.1 eq.) DDQ zugegeben und 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Aus der zuerst roten, später orangefarbenen Lösung fällt ein



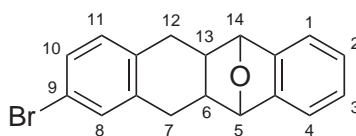
Feststoff aus. Die erhaltenen intensiv orangefarbenen Kristalle werden abgesaugt, mit entgastem Ethanol gewaschen, und aus abs. Toluol mit Hilfe einer Schlenckfritte unter einer Schutzgasatmosphäre umkristallisiert. Trocknen im Hochvakuum ergibt Tetracen als orangefarbene Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute (95%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 85 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=7.15$  (dd, 4H,  $\text{H}^{2,3,8,9}$ ); 7.52 (dd, 4H,  $\text{H}^{1,4,7,10}$ ); 8.119 (s, 4H,  $\text{H}^{5,6,11,12}$ );

UV-Spektroskopie:  $\lambda_{\text{max}}$ [nm]:

397 nm, 0.1854 A; 419 nm, 0.3793 A; 445 nm, 0.7235 A; 475 nm, 0.7777 A

## 10.7 9-Brom-5,14-epoxy-5,6,7,7',12,12',13,14-hexahydro-tetracen (8)

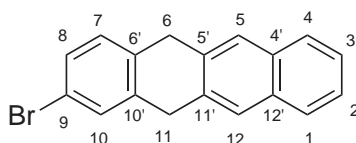


5,0 g (27,316 mmol, 1 eq.) Brombenzocyclobuten und 4,136 g (28.682 mmol, 1.05 eq.) 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin werden in 60 mL entgastem Toluol gelöst, in einem mit einem Teflondeckel bedeckten Glaszylinder vorgelegt und das Gemisch bei 220 °C Ölbadtemperatur im Autoklaven bei 5 bar 20 Stunden unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert, aus Toluol umkristallisiert und mit Methanol gewaschen. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingengt, der verbleibende Rückstand wird ebenso aus Toluol umkristallisiert und mit Methanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wird im Hochvakuum getrocknet, wobei gegebenenfalls der Feststoff nochmals mit etwas Chloroform, das als Schleppmittel für das Toluol dient, aufgenommen und wieder am Rotationsverdampfer eingengt wird. Man erhält das gewünschte Produkt in 78% Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.866-1.946 (m, 2H,  $\text{H}^{6,13}$ ); 2.533-2.940 (m, 4H,  $\text{H}^{7,7',12,12'}$ ); 5.048 (s, 2H,  $\text{H}^{5,14}$ ); 6.909 (d, 1H,  $\text{H}^{12}$ ); 7.030-7.070 (m, 2H,  $\text{H}^{2,3}$ ); 7.168-7.186 (m, 4H,  $\text{H}^{1,4,8,10}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 32.686 ( $\text{C}^{12}$ ); 33.005 ( $\text{C}^7$ ); 42.678 ( $\text{C}^5$ ); 42.801 ( $\text{C}^{14}$ ); 84.569 + 84.606 ( $\text{C}^{5,14}$ ); 119.092 ( $\text{C}^{2+3}$ ); 119.612 ( $\text{C}^9$ ); 126.052 + 126.803 ( $\text{C}^{1+4}$ ); 128.580 + 129.171 ( $\text{C}^{10+11}$ ); 129.913 ( $\text{C}^8$ ); 137.970 + 141.289 ( $\text{C}^{4'+14'}$ ); 141.652 ( $\text{C}^{11}$ ); 145.532 ( $\text{C}^{7'}$ )

## 10.8 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen (9)



13 g (0,04 mol) 9-Brom-5,14-epoxy-5,6,7,7',12,12',13,14-hexahydro-tetracen werden in 250 mL Essigsäureanhydrid gelöst. Durch einen Dimrothkühler werden langsam 45 mL konzentrierte Salzsäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird unter Rückfluß 20 Stunden gerührt und das Gemisch nach dem Abkühlen unter Rühren langsam in die fünffache Menge Eiswasser gegeben. Der gebildete gelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit dest. Wasser und Methanol gewaschen. Der flockige gelbe Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Daraufhin wird der Feststoff aus Toluol umkristallisiert und man erhält 9,2 g Produkt in 75% Ausbeute.

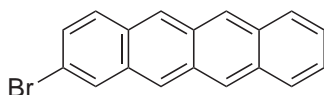
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.929 + 3.970 (d,  $\text{H}^{6+11}$ ); 7.105 (d,  $\text{H}^7$ ); 7.245 (dd,  $\text{H}^8$ ); 7.33-7.35 (m,  $\text{H}^{3+2}$ ); 7.395 (s,  $\text{H}^{10}$ ); 7.648 (s,  $\text{H}^{5+12}$ ); 7.689-7.708 (m,  $\text{H}^{4+1}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 36.90 + 36.66 ( $\text{C}^{6+11}$ ); 120.17 ( $\text{C}^9$ ); 125.71 + 125.89 ( $\text{C}^{5+12}$ ); 127.63 ( $\text{C}^{4+1}$ ); 129.21 + 129.58 ( $\text{C}^{7+8}$ ); 130.53 ( $\text{C}^{10}$ ); 132.80 ( $\text{C}^{4'+12'}$ ); 135.10 + 135.36 ( $\text{C}^{5'+11'}$ ); 136.50 ( $\text{C}^{6''}$ ); 139.78 ( $\text{C}^{10''}$ );

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}$ : 308,02 (100,0%); 310,02 (97,3%); gefunden: 308 (100,0%); 310 (100%)

## 10.9 2-Brom-tetracen (10)

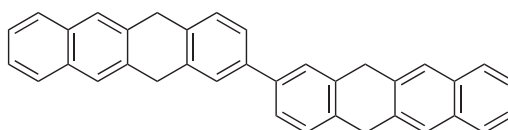
1 g 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen (3.23 mmol, 1 eq.) und 0,81 g DDQ (3,6 mmol, 1.1 eq.) werden unter Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL Schlenkrohr vorgelegt und mit 30 mL abs. Toluol versetzt, wobei sich eine tiefrote Lösung bildet. Die Lösung wird 17 Stunden bei 80 °C



unter einer Schutzgasatmosphäre gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe von rot nach orange. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 50 mL Aceton hinzu und trennt den Feststoff ab. Daraufhin wäscht man den Filterkuchen mit Aceton. Der orangefarbene Niederschlag wird aus abs. Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die isolierte Ausbeute beträgt 0,75 g (75%).

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $M^+$ ) berechnet für  $C_{18}H_{11}Br$ : 306,00 (100%); 308 (97,3%) ; gefunden: 306 (100,0%); 308 (100%)

### 10.10 2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)-5,12-dihydrotetracen (II)



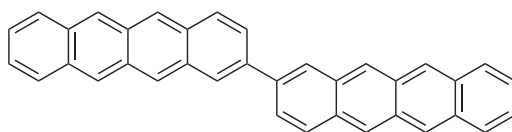
In einem 100 ml Schlenkrohr werden 704 mg Bis[1,5-cyclooctadien] nickel(0), 0,31 mL 1,5-Cyclooctadien und 400 mg 2,2'-Bipyridin unter einer Schutzgasatmosphäre in 10 mL abs. DMF gelöst. Daraufhin fügt man 10 mL abs. Toluol hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch für 20-30 Minuten auf ca. 80 °C, wobei sich die Lösung violett-schwarz färbt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man hierzu 1,376 g (4,4 mmol) 9-Brom-6,11-dihydrotetracen, gelöst in 30 mL abs. Toluol, wodurch sich die Reaktion dunkelrot färbt. Nach ein bis zwei Stunden färbt sich die Lösung grün-grau. Danach wird 2-3 Tage bei 80 °C unter einer Schutzgasatmosphäre gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, in 200 mL EDTA/  $H_2O$  dispergiert und für mehrere Stunden gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt und mit Methanol gewaschen. Umkristallisieren aus großen Mengen 1,2-Dichlorbenzol ergibt 2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)-5,12-dihydrotetracen als gelbes Pulver. Die Ausbeute beträgt 0,83 g (80%).

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $M^+$ ) berechnet für  $C_{36}H_{26}$ , 458,2; gefunden 458,2



### 10.11 2-(Tetracen-2-yl)tetracen (»Di- tetracen« (12))

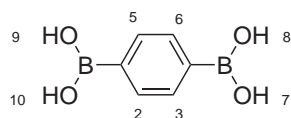
) 0,388 g 2-(5,12-Dihydrotetracen-2-yl)-5,12-dihydrotetracen (0,85 mmol, 1eq.) und 0,425 g



DDQ (1,9 mmol, 2,2 eq.) werden unter einer Schutzgasatmosphäre in einem 100 mL Schlenkrohr vorgelegt und mit 40 mL abs. Xylol versetzt, wobei sich eine tiefrote Lösung bildet. Die Lösung wird zwei Tage bei 135 °C unter einer Schutzgasatmosphäre gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe von rot nach orange. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 100 mL Aceton hinzu und trennt den Feststoff ab. Daraufhin wäscht man den Filterkuchen mit Aceton, der orange-rote Niederschlag wird im Hochvakuum getrocknet und mittels einer Gradientensublimation ( $T = 390\text{ °C}$ ,  $p = 1\text{ mbar}$ ) gereinigt. Die Ausbeute nach einmaliger Sublimation beträgt 0,29 g (75%).

Massenspektrometrie(EI):  $m/z$ : ( $M^+$ ) berechnet für  $C_{36}H_{22}$ , 454,2; gefunden 454,2

### 10.12 Benzol-1,4-diboronsäure (15)



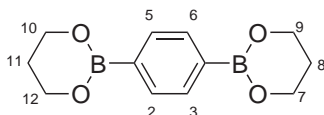
5 g (205,72 mmol, 2,1 eq.) Magnesiumspäne werden in einen ausgeglühten 500 mL-Schlenk Kolben eingewogen. Unter  $N_2$ -Atmosphäre wird 60 mL wasserfreies THF zugeführt. Anschließend werden einige Milliliter einer Lösung von 23,6 g (100,04 mmol, 1 eq.) 1,4-Dibrombenzol, gelöst in abs. THF, langsam zugetropft und, falls notwendig, das Reaktionsgefäß vorsichtig mit einer Heizpistole erhitzt, um die exotherme Grignard-Reaktion zu starten. Trübt sich die Lösung, wird die restliche Dibromidlösung langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch unter einer Schutzgasatmosphäre 20 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das sehr viskose, weißgraue Reaktionsgemisch wird mit etwas THF verdünnt und im  $N_2$ -Gegenstrom in einen Tropftrichter überführt. Innerhalb von 45 Minuten wird das Grignard-Reagenz schließlich unter  $N_2$ -Atmosphäre zu einer auf  $-70\text{ °C}$  abgekühlten Lösung (Kältebad: Aceton, Ethanol, Stickstoff) aus 22,3 mL (200 mmol, 2 eq.) Trimethylborat und 40 mL trockenem Diethylether getropft. Die sehr viskose Suspension wird nun bei Raumtemperatur 20 Stunden kräftig gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit ca. 50 mL Diethylether verdünnt und unter Rühren in ein Becherglas mit 200 g Eis und 6 mL  $H_2SO_{4\text{ konz}}$  überführt. Nach 10 Minuten extrahiert man die wässrige Phase 3 mal mit jeweils 50 mL Diethylether, vereinigt

die organischen Phasen und wäscht diese schließlich noch zweimal mit 50 mL dest. Wasser. Die Etherlösung wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Daraufhin wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Als Ausbeute erhält man 12.07 g farblose Kristalle (73%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.746$  (s, 4H,  $\text{H}^{2,3,5,6}$ ); 8,020 (s, 4H,  $\text{H}^{7,8,9,10}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 132.931$  ( $\text{C}^{2,3,5,6}$ )

### 10.13 Benzol-1,4-diboronsäure-bis(1,3-propandiol)ester (16)

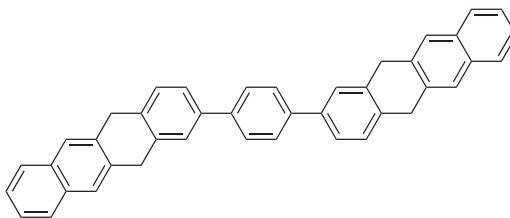


11 g (66.36 mmol, 1 eq.) Benzol-1,4-diboronsäure werden in 250 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgeschlämmt und mit 10.1 mL (140.63  $\mu\text{L}$ , 2.1 eq.) 1,3-Propandiol versetzt. Das Schlepptmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wird nun mehrmals am Rotationsverdampfer ( $p = 940$  mbar,  $T = 40^\circ\text{C}$ ) entfernt, bis sich eine klare Lösung aus der Suspension gebildet hat. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird im Vakuum vollständig abgezogen und das gelbliche Rohprodukt unter Kühlung fraktionsweise aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 13.30 g farblose Kristalle. Die Ausbeute beträgt damit 85%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.946 - 2.019$  (b, 4H,  $\text{H}^{8,11}$ ; 4.072 - 4.109 (t, 8H,  $\text{H}^{7,9,10,12}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.521$  ( $\text{C}^{8,11}$ ); 62.070 ( $\text{C}^{2,3,5,6}$ ); 132.830 ( $\text{C}^{7,9,10,12}$ )

### 10.14 1,4-Bis(3,10-dihydrotetracen)benzol (17)

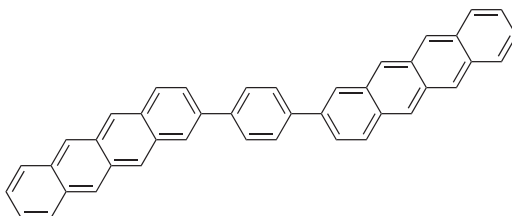


462 mg (1.49 mmol, 2.1 eq.) 9-Brom-6,11-dihydrotetracen, 175 mg (0.7117 mmol, 1.0 eq.) 1,4-Diboronsäure(1,3-propandiol)ester und 549 mg (2.587 mmol, 4 eq.)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  werden in einen 100 mL-Schlenkkolben eingewogen und in 25 mL abs. Xylol und 25 ml entgastem Wasser

unter einer Schutzgasatmosphäre und Rühren gelöst. Es wird eine Xylol-Maßlösung des Palladium-Katalysators angesetzt und 2 Mol% Katalysator mit einer Einwegspritze über ein Septum in den Kolben überführt, welcher unter Stickstoffatmosphäre steht. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 120 °C erhitzt. Nach 48 Stunden wird der entstandene gelb-orange Feststoff abfiltriert und aus 1,4-Dichlorbenzol umkristallisiert. Der sich nach wenigen Minuten bildende, fein dispergierte Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol und Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man isoliert 530 g einen gelben Feststoff. Die Ausbeute beträgt damit 72%.

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $M^+$ ) berechnet für  $C_{42}H_{30}$ , 534,2; gefunden 534,2

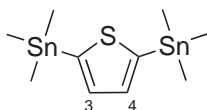
### 10.15 1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)benzol (»TPT«) (18)



190 mg (0.355 mmol, 1 eq.) 1,4-Bis(3,10-dihydrotetracen)-benzol und 200 mg (0,9 mmol, 2.5 eq.) DDQ werden unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeglühten 100 mL Schlenkrohr vorgelegt und mit 50 mL abs. Xylol versetzt, wobei sich eine tiefrote Lösung bildet. Die Lösung wird zwei Tage bei 135 °C unter einer Schutzgasatmosphäre gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe von rot nach orange. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 100 ml Aceton hinzu und trennt den Feststoff ab. Daraufhin wäscht man den Filterkuchen mit Aceton. Der orange-rote Niederschlag wird im Hochvakuum getrocknet und mittels einer Gradientensublimation gereinigt. Die Ausbeute nach einmaliger Sublimation beträgt 0,12 g (60%).

Massenspektrometrie (EI): m/z: ( $M^+$ ) berechnet für  $C_{42}H_{30}$ , 530,2; gefunden 530,4

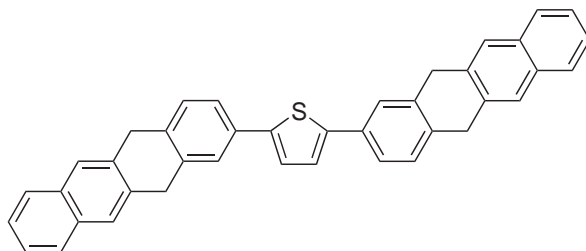
### 10.16 2,5-Bis(trimethylstannyl)thiophen (21)



In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden 1,01 g (12 mmol) Thio-phen, 4 mL (26,8 mmol) Tetramethylethylendiamin (*TMEDA*), 10 mL wasserfreies Hexan und 20 mL getrocknetes THF unter einer Schutzgasatmosphäre vorgelegt, und mit Hilfe eines Aceton/Stickstoff-Kältebades auf ca. -50 °C abgekühlt. Anschließend wird *n*-BuLi (1,6 M in Hexan, 17,56 mL; 28,1 mmol) mit Hilfe einer Spritze langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch im Anschluss 45 Minuten unter Rühren in der Siedehitze erwärmt. Danach wird wieder auf -78 °C abgekühlt und Trimethylzinnchlorid (1 M in Hexan; 28,1 mL; 28,1 mmol) zugesetzt. Direkt im Anschluss wird das Kühlbad entfernt und das Reaktionsgemisch für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (2 M) abgebrochen und das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene ölige Rückstand wird in Ethanol gelöst und bei -20 °C auskristallisiert. Man erhält weiße Kristalle in ca. 70% Ausbeute.

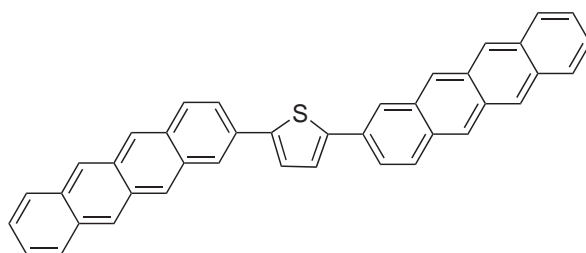
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,37$  (s, 2H,  $\text{H}^{3,4}$ ); 0,37 (s, 18H,  $\text{H}^{\text{methyl}}$ )

### 10.17 2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)thiophen (24)



In einem ausgeglühten Schlenkrohr werden unter Schutzgasatmosphäre 0,6 g (1,94 mmol, 2eq.) 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen und 0,3975 g (0,97 mmol, 1eq.) 2,5-Bis(trimethylstannyl)-thiophen in 50 mL absoluten Xylol vorgelegt. Im Anschluss werden 60 mg Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(o) als Katalysator, gelöst in Xylol, mit einer Einmalspritze in das Reaktionsgefäß überführt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch für ca. 24 Stunden bei gelindem Sieden gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mehrmals mit 2 N HCl gewaschen und die organische Phase abgetrennt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit THF und Methanol gewaschen. Umkristallisieren aus großen Mengen Dichlorbenzol ergibt 366 mg eines bronzefarbenen kristallinen Pulvers (70%).

Massenspektrometrie(EI):  $m/z$ : ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{S}$ , 540,2; gefunden 540

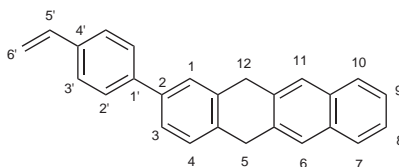


### 10.18 2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen (»TTT«) (25)

300 mg (0.555 mmol, 1 eq.) 2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)thiophen und 300 mg (1,4 mmol, 2.5 eq.) DDQ werden unter einer Schutzgasatmosphäre in einem ausgeglühten 100 mL Schlenkrohr vorgelegt und mit 50 mL abs. Xylol versetzt, wobei sich eine tiefrote Lösung bildet. Die Lösung wird 3 Tage bei 125 °C unter einer Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 30 mL Aceton hinzu und trennt den Feststoff ab. Daraufhin wäscht man den Filterkuchen mit Aceton. Der orange-rote Niederschlag wird im Hochvakuum getrocknet und mittels Gradientensublimation gereinigt. Die Ausbeute nach einmaliger Sublimation beträgt 0,15 g (50%).

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $M^+$ ) berechnet für  $C_{40}H_{24}S$ , 536,16; gefunden 536

### 10.19 2-(4-Vinylphenyl)-5,12-dihydrotetracen(3I)

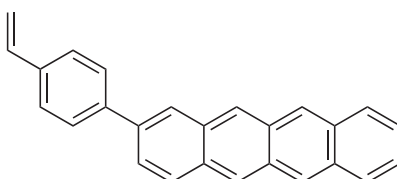


462 mg (1.49 mmol, 1 eq.) 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen, 220 mg (1.49 mmol, 1 eq.) 4-Styrolboronsäure und 549 mg (2.587 mmol, 4 eq.)  $K_3PO_4$  werden in einem 100 mL-Schlenkkolben eingewogen und in 25 mL abs. Xylol und 25 ml entgastem Wasser unter Schutzgasatmosphäre und Rühren gelöst. Es wird eine Xylol-Maßlösung von Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium[o] hergestellt und 2 Mol% des Katalysators mit einer Einwegspritze über ein Septum in den Kolben überführt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 120 °C erhitzt. Nach 24 Stunden gibt man 100 ml Xylol hinzu, wäscht die organische Phase mehrmals mit 2 N HCl und dest. Wasser. Die Lösung wird mit  $MgSO_4$  getrocknet und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert. Der sich hier bildende, fein dispergierte Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol und Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man isoliert 410 mg eines hellgelben Feststoff. Die Ausbeute beträgt 83 %.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 80 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=3.91$  (d, 4H,  $\text{H}^{5,12}$ ); 5.1 (d, 1H,  $\text{H}^{6'-\text{cis}}$ ); 5.63 (d, 1H,  $\text{H}^{6'-\text{trans}}$ ); 6.8 (dd, 1H,  $\text{H}^5$ ); 7.17 (d, 1H,  $\text{H}^7$ ); 7.26 (m, 2H,  $\text{H}^{3+2}$ ); 7.31 (d, 2H,  $\text{H}^{2'}$ ); 7.33 (dd, 1H,  $\text{H}^8$ ); 7.42 (s, 1H,  $\text{H}^{10}$ ); 7.46 (d, 2H,  $\text{H}^3$ ); 7.5 (d, 2H,  $\text{H}^{5+12}$ ); 7.63 (m, 2H,  $\text{H}^{6+9}$ );

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ , 332,16; gefunden 332

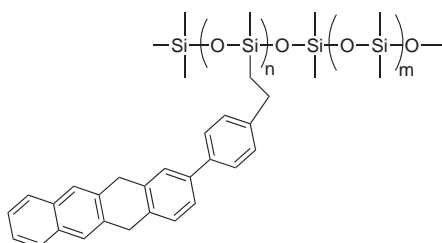
## 10.20 2-(4-Vinylphenyl)-tetracen (3 Ib)



100 mg (0.3 mmol, 1 eq.) 2-(4-Vinylphenyl)-5,12-dihydrotetracen und 82 mg (0,36 mmol, 1.2 eq.) DDQ werden unter Schutzgasatmosphäre in einem ausgeglühten 100 mL Schlenkrohr vorgelegt und mit 25 mL abs. Xylol versetzt, wobei sich eine tiefrote Lösung bildet. Die Lösung wird 2 Tage bei 125 °C unter einer Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 30 mL Aceton hinzu, und trennt den Feststoff ab. Daraufhin wäscht man den Filterkuchen mit Aceton, der orange-rote Niederschlag wird aus Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Die isolierte Ausbeute beträgt 95 mg (96%).

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ , 330,14; gefunden 330

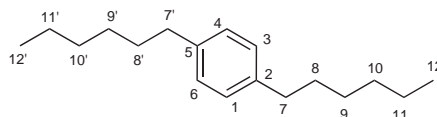
## 10.21 Allgemeine Vorschrift zur polymeranalogen Hydrosilylierung (32)



1.1 eq. (pro eq. Si-H Gruppen) 2-(4-Vinylphenyl)-5,12-dihydrotetracen werden unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Schlenkrohr vorgelegt und mit abs. Xylol versetzt. Daraufhin

gibt man zunächst das Polysiloxan und dann 2 mol%  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  als Katalysator hinzu. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren für drei Tage auf 105 °C, lässt auf Raumtemperatur abkühlen und fällt das Polymer in dem fünffachen Volumen Ethanol aus. Abtrennung des Polymeren mittels einer Zentrifuge und Trocknen im Hochvakuum ergibt einen schwarz-braunen Feststoff. Dieser Feststoff wird in THF bzw. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und säulenchromatographisch mit THF bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als mobiler Phase und basischem Aluminiumoxid als stationärer Phase gereinigt. Ausfällen aus Ethanol, Zentrifugieren und trocknen im Vakuum ergibt das Polymer. Diese Prozedur wird solange wiederholt bis das Polymer keine braun-schwarze Färbung mehr aufweist und man einen gelbgrünen, Feststoff erhält.

## 10.22 1,4-Dihexyl-benzol (35)



### Grignard-Reagenz (Hexylmagnesiumbromid)

In einem ausgeglühtem 1 L-Dreihalskolben werden 26.71 g (1.1 mol) Magnesiumspäne und 300 mL absoluter Diethylether unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre vorgelegt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer werden mit einem Tropftrichter zunächst ca. 10 mL einer Lösung aus 1-Bromhexan (140.5 mL, 165.09 g, 1.0 mol, gelöst in 100 mL abs. Diethylether) zugegeben und das Reaktionsgemisch vorsichtig bis zum »Anspringen« (Rückfluß) der Reaktion erwärmt. Unter Kühlung mit einem Eisbad wird das restliche 1-Bromhexan tropfenweise unter gelindem Sieden zugegeben, während das Reaktionsgemisch zunehmend dunkler wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt und daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt.

### Kumada-Kupplung

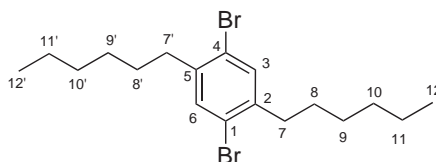
In einem ausgeglühten 2 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden 58.8 g, (0.4 mol) 1,4-Dichlorbenzol und 0.7 g (1.29 mmol) 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propan-nickel(II)-chlorid vorgelegt. Anschließend wird die Apparatur unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gesetzt und 400 mL absoluter Diethylether zugegeben. Die Suspension wird mit einem Magnetrührer gerührt. Daraufhin wird die Grignard-Verbindung vorsichtig innerhalb einer Stunde zugetropft, wobei sich an der Gefäßwand ein weiß-grauer Niederschlag absetzt. Nach vollständiger Zugabe der Grignardverbindung wird bis zum Rückfluß erhitzt. Es wird 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt, die Lösung mit Eis abgekühlt und vorsichtig durch Zugabe von zunächst Wasser (50 mL) und daraufhin 2 M HCl (500 mL) hydrolisiert. Die Phasen werden in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 100 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 mL) gewaschen, von der wässrigen Phase getrennt und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die zweite Fraktion (Sdp.  $117^\circ\text{C}$  / 0.65 bar) ergibt Dihexylbenzol (87.81 g, 89%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (t, 6H,  $\text{H}^{12,12'}$ ); 1.23 (m, 12H,  $\text{H}^{9,9',10,10',11,11'}$ ); 1.53 (m, 4H,  $\text{H}^{8,8'}$ ); 2.53 (t, 4H,  $\text{H}^{7,7'}$ ); 7.05 (s, 4H,  $\text{H}^{2,3,5,6}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.26$  ( $\text{C}^{12,12'}$ ); 22.8 ( $\text{C}^{11,11'}$ ); 29.2 ( $\text{C}^{10,10'}$ ); 31.7 ( $\text{C}^{9,9'}$ ); 31.9 ( $\text{C}^{8,8'}$ ); 35.7 ( $\text{C}^{7,7'}$ ); 128.3 ( $\text{C}^{2,3,5,6}$ )

## 10.23 1,4-Dibrom-2,5-dihexyl-benzol (45)



79.75 g (323.61 mmol, 1 eq.) 1,4-Dihexylbenzol und 0.4 g (1.6 mmol) Iod werden in einem 1L-Kolben vorgelegt. Unter Lichtausschluss und Eiskühlung werden 107 g (669.55 mmol, 2.1 eq.) Brom über einen Tropftrichter langsam unter Rühren zugegeben. Nach drei Tagen Reaktionszeit gibt man bei Raumtemperatur ca. 100 mL einer 20%igen KOH-Lösung zum festen Reaktionsgemisch zu und versetzt das Rohprodukt mit ca. 100 mL Diethylether, um es zu lösen. Nach zweimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit jeweils 50 mL Ether vereinigt man die organischen Phasen, wäscht sie ein weiteres Mal mit einer 20%igen KOH-Lösung, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das organische Lösungsmittel im Vakuum. Im Eisbad lässt man das Rohprodukt ausfallen und kristallisiert schließlich aus ca. 600 mL Ethanol um. Man erhält 118.92 g farblose Kristalle. Die Ausbeute beträgt 91%.

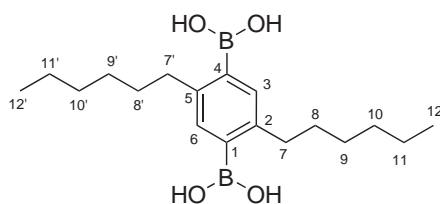
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.8 - 0.84$  (t, 6H,  $\text{H}^{12,12'}$ ); 1.21 - 1.34 (m, 12H,  $\text{H}^{9,9',10,10',11,11'}$ ); 1.47 - 1.53 (m, 4H,  $\text{H}^{8,8'}$ ); 2.53 - 2.59 (t, 4H,  $\text{H}^{7,7'}$ ); 7.28 (s, 2H,  $\text{H}^{3,6}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.201$  ( $\text{C}^{12,12'}$ ); 22.7 ( $\text{C}^{11,11'}$ ); 29.13 ( $\text{C}^{10,10'}$ ); 29.89 ( $\text{C}^{9,9'}$ ); 31.73 ( $\text{C}^{8,8'}$ ); 35.65 ( $\text{C}^{7,7'}$ ); 123.16 ( $\text{C}^{1,4}$ ); 133.84 ( $\text{C}^{3,6}$ ); 141.43 ( $\text{C}^{2,5}$ )

## 10.24 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure (47)

In einem ausgeglühten 2L-Dreihalskolben werden 90 g (222.64 mmol, 1 eq.) 1,4-Dibrom-2,5-dihexyl-benzol und 700 mL trockenes n-Hexan unter einer Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Vorsichtig werden 420 mL n-BuLi (1.6 M in Hexan, 672 mmol, 3 eq.) zugetropft und



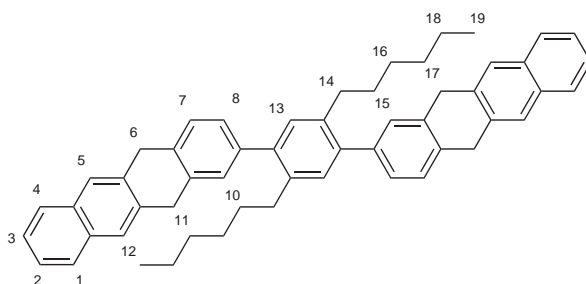


das Gemisch 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Danach wird mit einem Aceton/ Ethanol/ Stickstoff(fl)-Kältebad auf  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, 250 mL (2.237 mol, 10 eq.) Trimethylborat (99%) zugeführt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 20 Stunden gerührt. Die erhaltene Suspension wird über eine Fritte abgesaugt, das gelbe Filtrat mit 400 mL n-Hexan und 300 mL zwei molarer HCl-Lösung versetzt und 20 Stunden gerührt. Der gelbe Rückstand wird abgesaugt, mit n-Hexan gewaschen und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Anschließend wird der Feststoff nochmals in THF gelöst und durch Zusatz von n-Hexan wieder ausgefällt. Erneut wird abgesaugt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 18,54 g eines weißen Pulvers. Die Ausbeute beträgt 25%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.79 - 0.89$  (t, 6H,  $\text{H}^{12,12'}$ ); 1.21 - 1.33 (m, 12H,  $\text{H}^{9,9',10,10',11,11'}$ ); 1.41 - 1.54 (m, 4H,  $\text{H}^{8,8'}$ ); 2.59 - 2.75 (t, 4H,  $\text{H}^{7,7'}$ ); 7.14 (s, 2H,  $\text{H}^{3,6}$ ); 7.77 - 7.98 (m, 4H, B-OH);

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz, DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.01$  ( $\text{C}^{12,12'}$ ); 22.11 ( $\text{C}^{11,11'}$ ); 28.89 ( $\text{C}^{10,10'}$ ); 31.23 ( $\text{C}^{9,9'}$ ); 32.41 ( $\text{C}^{8,8'}$ ); 35.24 ( $\text{C}^{7,7'}$ ); 133.35 ( $\text{C}^{3,6}$ ); 141.93 ( $\text{C}^{2,5}$ )

## 10.25 2,5-Bis(3,10-dihydrotetracenyl)-1,4-dihexylbenzol (»DHT-DHP«) (48)



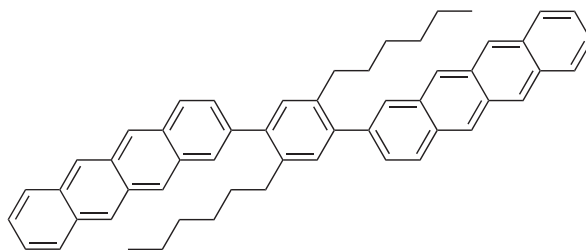
462 mg (1.49 mmol, 2,1 eq.) 9-Brom-6,11-dihydro-tetracen, 238 mg (0.7117 mmol, 1.0 eq.) 2,5-Dihexylbenzol-1,4-diboronsäure und 549 mg (2.587 mmol, 4 eq.)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  werden in einem ausgeglühten 100 mL-Schlenkkolben eingewogen und in 25 mL abs Xylol und 25 ml

entgastem Wasser unter einer Schutzgasatmosphäre unter Rühren gelöst. Es wird eine Xylol-Maßlösung von Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(o) angesetzt und zwei Mol% Katalysator mit einer Einwegspritze über ein Septum in den Kolben überführt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren auf 120 °C erhitzt. Nach 48 Stunden wird die organische Phase zunächst mehrmals mit 2 M HCl, dann mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende gelbe Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Man isoliert einen hellgelben Feststoff. Die Ausbeute beträgt 0,32 g (60%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.81 (t, 6H,  $\text{H}^{19}$ ); 1.24 (m, 12H,  $\text{H}^{16,17,18}$ ); 1.49 (m, 4H,  $\text{H}^{15}$ ); 2.45 (t, 4H,  $\text{H}^{14}$ ); 3.95 (d, 4H,  $\text{H}^{6,11}$ ); 7.01 (s, 2H,  $\text{H}^{13}$ ); 7.12 (d, 2H,  $\text{H}^7$ ); 7.23 (dd, 2H,  $\text{H}^8$ ); 7.35 (m, 4H,  $\text{H}^{2,3}$ ); 7.4 (s, 2H,  $\text{H}^{10}$ ); 7.68 (s, 4H,  $\text{H}^{5+12}$ ); 7.71 (m, 4H,  $\text{H}^{1+4}$ )

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{54}$ , 702,4; gefunden 702,0

## 10.26 2,5-Bis(tetracenyl)-1,4-dihexyl-benzol (»DT-DHP«) (49)

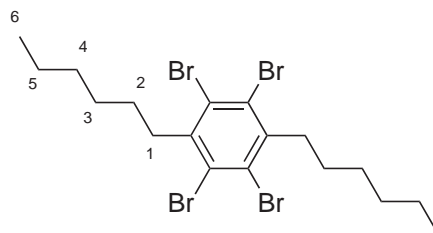


In einem ausgeglühten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 172 mg (0,245 mmol, 1 eq.) »DHT-DHP« und 125 mg (0,54 mmol, 1.1 eq.) DDQ vorgelegt und daraufhin mit 20 mL abs. Xylol versetzt, wobei die Lösung sich dunkelrot färbt. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden bei ca. 120 °C gerührt. Der sich bildende gelb-orange Niederschlag wird abgesaugt und aus abs. Toluol unter einer Schutzgasatmosphäre umkristallisiert. Man erhält 127 mg (74%) eines orangefarbenen Feststoffes.

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{50}$ , 698,4; gefunden 698,7

## 10.27 1,2,4,5-Tetrabrom-3,6-dihexyl-benzol (36)

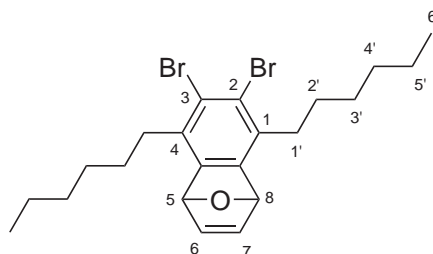
In einem 2 L-Rundkolben wird 87.81 g, (356.33 mmol) 1,4-Dihexylbenzol und 1.1 g (4.33 mmol) Iod vorgelegt. Die Apparatur wird mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt. Unter Rühren



gibt man langsam 250 mL (775.5 g, 4.87 mol) Brom so hinzu, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 20 °C steigt. Nach vollständiger Zugabe wird 21 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man zu dem roten Reaktionsgemisch 20%ige wässrige KOH-Lösung, bis das Reaktionsgemisch nahezu vollständig entfärbt ist. Das Produkt wird mit Methyl-tert.butylether in die organische Phase überführt und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 6 L Ethanol umkristallisiert, um 145.12 g (72%) weiße Nadeln zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (t, 6H,  $\text{H}^{6,6'}$ ); 1.33 (m, 8H,  $^{4,4'},^{5,5'}$ ); 1.42 (m, 4H,  $^{3,3'}$ ); 1.54 (m, 4H,  $^{2,2'}$ ); 3.16 (t, 4H,  $^{1,1'}$ )

## 10.28 2,3-Dibrom-5,8-epoxy-5,8-dihydro-1,4-dihexylnaphthalin (38)

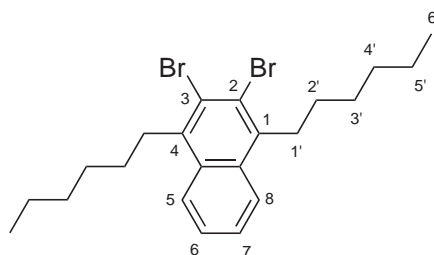


In einem ausgeglühten 1 L-Schlenkcolben wird unter einer Stickstoff-Atmosphäre und Rühren mit einem Magnetrührer 8.02 g (14.27 mmol) 2,3,5,6-Tetrabrombenzol in 400 mL absolutem Toluol gelöst. Durch ein Septum wird mit einer Einwegspritze 20 mL Furan in das Reaktionsgemisch eingebracht. Daraufhin kühlt man die Lösung mit einem Aceton/Stickstoff-Kältebad auf -50 °C ab. Mit einem Tropftrichter wird eine Lösung aus n-Butyllithium (11 mL 1.6 M n-BuLi in n-Hexan) und n-Hexan (20 mL) innerhalb einer Stunde langsam zugetropft (wobei die Temperatur im Bereich von -60 °C bis -40 °C gehalten wird). Nach vollendeter Zugabe wird noch vier Stunden in diesem Temperaturbereich gerührt und anschließend 10 mL Methanol zugegeben. Die organische Phase wird mit dest. Wasser gewaschen und

mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter Vakuum abdestilliert. Umkristallisation aus Ethanol ergibt 4,8 g eines weißen Feststoffes (72%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (t, 6H,  $\text{H}^{6'}$ ); 1.20 (m, 12H,  $\text{H}^{3', 4', 5'}$ ); 1.53 (m, 4H,  $\text{H}^{2'}$ ); 2.79 (m, 4H,  $\text{H}^{1'}$ ); 5.74 (s, 2H,  $\text{H}^{5, 8}$ ); 7.00 (s, 2H,  $\text{H}^{6, 7}$ )

## 10.29 2,3-Dibrom-1,4-dihexyl-naphthalin (39)

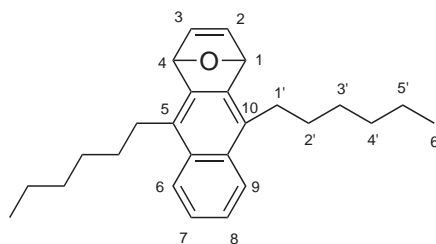


In einem ausgeglühten 1 L-Schlenkolben mit Rückflußkühler wird unter einer Stickstoff-Atmosphäre zu einer gerührten Suspension aus Zinkstaub 13.86 g (212 mmol) und absolutem THF (400 mL) mit einer Einwegspritze Titan(IV)-chlorid (16 mL, 27.68 g, 146 mmol) zugegeben. Nach Erhitzen unter Rückfluß für 20 Minuten wird das Gemisch mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt und mit einem Tropftrichter eine Lösung aus 2,3-Dibrom-5,8-epoxy-5,8-dihydro-1,4-dihexyl-naphthalin (8 g, 17 mmol) in abs. THF (100 mL) innerhalb 30 Minuten zutropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man das Reaktionsgemisch in 10% wässrige HCl (700 mL) und rührt ca. 30 Minuten. Der Zinkschlamm muss bis zur Gänze aufgelöst werden, da viel Produkt dort eingeschlossen ist. Anschließend wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert (1  $\times$  400 mL, 1  $\times$  200 mL), die organischen Phasen vereinigt und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 5 g eines weißen Feststoffes (65%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.91 (t, 6H,  $\text{H}^{6'}$ ); 1.36 (m, 8H,  $\text{H}^{4', 5'}$ ); 1.54 (m, 4H,  $\text{H}^{3'}$ ); 1.65 (m, 4H,  $\text{H}^{2'}$ ); 1.65 (m, 4H,  $\text{H}^{1'}$ ); 3.32 (m, 4H,  $\text{H}^{1'}$ ); 7.53 (m, 2H,  $\text{H}^{6, 7}$ ); 8.03 (m, 2H,  $\text{H}^{5, 8}$ );

Massenspektrometrie(EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ : 454,07 (100,0%), 452,07 (51,4%), 456,07 (48,6%); gefunden: 454,0 (100,0%), 452,0(50%), 456,0(50%)

## 10.30 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexyl-anthracen (40)



### Phenyllithium

In einem ausgeglühten 1 L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler wird unter einer Argon-Atmosphäre zu einer Suspension von Lithiumgranulat (7 g, 1.01 mol) und abs. Diethylether (200 mL) mit einem Tropftrichter vorsichtig eine Lösung von Brombenzol (50 mL, 74.6 g, 475 mmol) in abs. Diethylether (150 mL) so zugetropft, dass zunächst ein »Anspringen« (Rückfluß) der Reaktion erreicht wird. Die restliche Brombenzol-Lösung wird anschließend über einen Zeitraum von einer Stunde so zugetropft, dass das Reaktionsgemisch sich selbst am Rückfluß hält. Das Reaktionsgemisch wird anschließend abgekühlt und unter einer Argon-Atmosphäre über einer Schlenkfritte filtriert, um gebildetes LiBr zu entfernen.

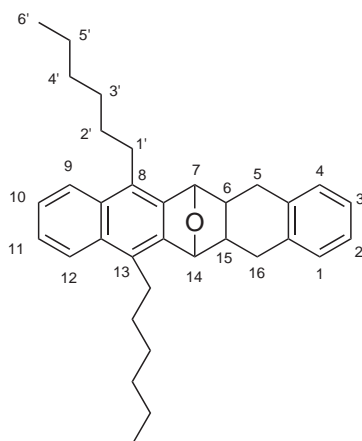
### 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexyl-anthracen(»Anthracen-en-oxid«)

In einem ausgeglühten 250 mL-Schlenkkolben werden unter einer Argon-Atmosphäre und Kühlung mit einem Eisbad 2.44 g (5.37 mmol) 2,3-Dibrom-5,8-epoxy-5,8-dihydro-1,4-dihexylnaphtalin und 50 mL absolutes, frisch destilliertes Furan (46.8 g, 687 mmol) in 100 mL abs. Diethylether vorgelegt. Hierzu wird mit einer Einwegspritze 16 mL einer Phenyllithium-Lösung (22 mmol PhLi) über einen Zeitraum von fünf Minuten zugetropft. Nach Rühren bei Raumtemperatur (1 Stunde) wird 10 mL Methanol zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, die organische Phase mit dest. Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der ölige Rückstand wird mit basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 3, erzeugt durch die Zugabe von 6 gew.% Wasser) als stationäre Phase chromatographiert. Der Eluent ist zunächst Toluol/ Hexan (2:1; v:v) ( $R_f=0,4$ ), dann Toluol/ Hexan (1:1). Die Ausbeute beträgt 1.4 g (72%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.84 (t, 6H,  $\text{H}^{6'}$ ); 1.17 (m, 4H,  $\text{H}^{5'}$ ); 1.29 (m, 8H,  $\text{H}^{4',5'}$ ); 1.55 (m, 4H,  $\text{H}^{2'}$ ); 1.54 (m, 4H,  $\text{H}^{1'}$ ); 2.92 (m, 4H,  $\text{H}^{1'}$ ); 5.84 (s, 2H,  $\text{H}^{2,3}$ ); 6.88 (s, 2H,  $\text{H}^{1,4}$ ); 7.39 (m, 2H,  $\text{H}^{7,8}$ ); 7.85 (m, 2H,  $\text{H}^{6,9}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.49 ( $\text{C}^{6'}$ ); 23.05 ( $\text{C}^{4'}$ ); 29.87 + 30.07 ( $\text{C}^{1'+3'}$ ); 31.35 ( $\text{C}^{2'}$ ); 32.16 ( $\text{C}^{5'}$ ); 81.50 ( $\text{C}^{1,4}$ ); 124.95 ( $\text{C}^{7,8}$ ); 125.75 ( $\text{C}^{6,9}$ ); 128.89 ( $\text{C}^{5,10}$ ); 131.55 ( $\text{C}^{5a,9a}$ ); 141.55 + 141.69 ( $\text{C}^{2,3+4a,10a}$ )

### 10.31 7,14-Epoxy-5,5',6,7,14,15,16,16'-hexahydro-8,13-dihexyl-pentacen (42)

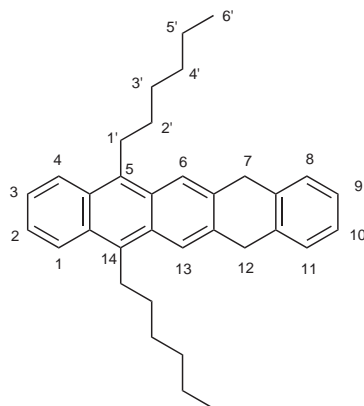


2,05 g (5,7 mmol) 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-5,10-dihexyl-anthracen und 0,59 g (5,8 mmol) Benzocyclobuten werden in 20 mL entgastem Toluol in einem Autoklaven unter einer Schutzgasatmosphäre gelöst (3 × evakuieren und 3 × mit Stickstoff belüften). Daraufhin wird der Autoklav unter einen Stickstoffüberdruck von ca. 5,5 bar gesetzt und auf eine Ölbadtemperatur von 220 °C unter Rühren für 18 Stunden erwärmt. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der gelbe, ölige Rückstand wird mit basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 3) als stationärer Phase und einem Toluol/ Hexan Gemisch (2:1; v:v) ( $R_f = 0,4$ ) als mobiler Phase chromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wird wiederum in Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wird mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$  versetzt und das Lösungsmittel daraufhin im Vakuum entfernt. Man erhält 1,9 g eines gelben, kristallinen Feststoffes in 72% Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (t, 6H,  $\text{H}^{6'}$ ); 1.28 (m, 8H,  $\text{H}^{4',5'}$ ); 1.4 (m, 4H,  $\text{H}^{3'}$ ); 1.6 (m, 4H,  $\text{H}^{2'}$ ); 2.07 (m, 2H,  $\text{H}^{6,15}$ ); 2.74 + 2.96 (m, 4H,  $\text{H}^{5,16}$ ); 2.95 (m, 4H,  $\text{H}^{1'}$ ); 5.26 (s, 2H,  $\text{H}^{7,14}$ ); 7.07 (m, 4H,  $\text{H}^{1,4,2,3}$ ); 7.38 (dd, 2H,  $\text{H}^{10,11}$ ); 7.93 (dd, 2H,  $\text{H}^{9,12}$ );

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.46$  ( $\text{C}^{6'}$ ); 20.99 ( $\text{C}^{5'}$ ); 27.98 + 28.12 ( $\text{C}^{1'+3'}$ ); 29.21 ( $\text{C}^{2'}$ ); 30.06 ( $\text{C}^{4'}$ ); 31.48 ( $\text{C}^{5,16}$ ); 41.82 ( $\text{C}^{6,15}$ ); 82.37 ( $\text{C}^{7,14}$ ); 122.95 + 123.27 ( $\text{C}^{9,10+11,12}$ ); 124.6 + 125.27 ( $\text{C}^{1,4+2,3}$ ); 125.37 ( $\text{C}^{7a,13a}$ ); 130.29 ( $\text{C}^{8a}$ ); 137.14 ( $\text{C}^{4a,16a}$ ); 139.43 ( $\text{C}^{8,13}$ )

### 10.32 5,14-Dihexyl-7,12-dihydropentacen und 5,14-Dihexyl-6,13-dihydropentacen (43a + 43b)



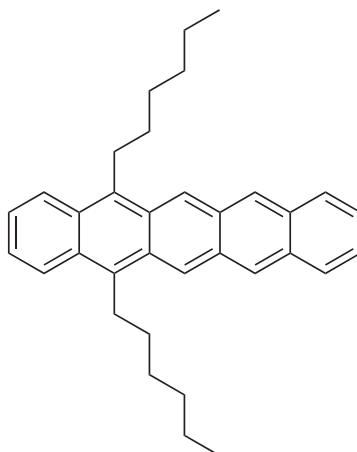
620 mg (1,3 mmol) 7,14-Epoxy-5,5',6,7,14,15,16,16'-hexahydro-8,13-dihexyl-pentacen werden in 20 mL Essigsäureanhydrid gelöst und unter Rühren vorsichtig mit 4 mL konz. HCl versetzt. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch 16 Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend gibt man die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung tropfenweise zu dem fünffachen Volumen Eiswasser. Der Niederschlag wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet und mit Kieselgel als stationärer Phase und einem Toluol/ Hexan Gemisch (1:1; v:v) ( $R_f = 0,9$ ) als mobiler Phase chromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wird wiederum im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Öl wird durch mehrmalige azeotrope Destillation mit  $\text{CHCl}_3$  von Toluol gereinigt. Man erhält 0,44 g eines hellgelben Isomerengemisches in 74% Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (m, 6H,  $\text{H}^{6'}$ ); 1.28 (m, 8H,  $\text{H}^{4', 5'}$ ); 1.4 (m, 4H,  $\text{H}^{3'}$ ); 1.6 (m, 4H,  $\text{H}^{2'}$ ); 3.16 (t, 4H,  $\text{H}^{1'}$  iso); 3.49 (t, 4H,  $\text{H}^{1'}$ ); 2.948 (m, 4H,  $\text{H}^{1'}$ );  $\text{H}^{6, 15}$ ); 4.1 (s, 4H,  $\text{H}^{7, 12}$ ); 4.17 (s, 4H,  $\text{H}^{6, 13}$  iso); 7.155 (m, 2H,  $\text{H}^{9, 10}$ ); 7.31 + 7.33 (m, 4H,  $\text{H}^{2, 3 + 9, 10}$  iso); 7.8 (m, 2H,  $\text{H}^{2, 3}$ ); 7.72 (s, 2H,  $\text{H}^{7, 12}$  iso); 7.73 (m, 2H,  $\text{H}^{8, 11}$  iso); 7.99 (m, 2H,  $\text{H}^{1, 4}$  iso); 8.11 (s, 2H,  $\text{H}^{6, 13}$ ); 8.18 (m, 2H,  $\text{H}^{4, 11}$ );

Massenspektrometrie (EI): m/z: ( $\text{M}^+$ ) berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}$ : 448,31 (100,0%), 449,32 (37,2%); gefunden: 448,0 (100,0%), 449,0 (30%)

### 10.33 5,14-Dihexylpentacen (44)

In einem ausgeglühten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 300 mg (0,67 mmol, 1 eq.) 5,14-Dihexyl-7,12-dihydropentacen (43a+b) und 190 mg (0,77 mmol, 1.15 eq.) *p*-Chloranil vorgelegt und daraufhin mit 20 mL abs. Toluol versetzt. Hierbei färbt sich die Lösung sofort gelb-orange. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 80 °C gerührt, die Lösung wird zunächst rot und nach wenigen Minuten gelb. Der sich bildende gelb-orange Niederschlag



wird abgesaugt und aus abs. Toluol unter einer Schutzgasatmosphäre umkristallisiert. Der abgetrennte gelb-braune Niederschlag wird im Anschluss unter Lichtausschluss mit Kieselgel als stationärer Phase und einem Toluol/ Hexan Gemisch (1:1;  $v:v$ ) ( $R_f = 0,8$ ) als mobiler Phase chromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält 4 mg (<2%) eines roten Feststoffes.

Massenspektrometrie(EI):  $m/z$ : ( $M^+$ ) berechnet für  $C_{34}H_{38}$ : 446,3 (100,0%), 447,3 (37,2%); gefunden: 446,0 (100,0%), 447,0(35%)



## Literatur

1. Shockley, W. *IRE Proceedings* **1952**, 40, 1365.
2. Tsumura, A.; Koezuka, A.; Ando, T. *Applied Physical Letters* **1986**, 49,.
3. C.W.Tang,; van Slyke, S. *Applied Physical Letters* **1987**, 51, 913.
4. Taur, Y.; Ning, T. *Fundamentals of Modern VLSI Devices*; Cambridge University Press, New York: 1998.
5. Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. *Advanced Materials* **2002**, 14, 99.
6. Bao, Z. *Advanced Materials* **2000**, 12, 227.
7. Katz, H. E. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 4748.
8. Clemens, W.; Fix, W.; Ficker, J.; Knobloch, A.; Ullmann, A. *Journal of Material Research* **2004**, 19, 1963.
9. Voss, D. *Nature* **2000**, 407, 442.
10. Huitema, H.; Gelinck, G.; van der Putten, J.; Kuijk, K.; Hart, C.; Cantatore, E.; Herwig, P.; van Breemen, A.; de Leeuw, D. *Nature* **2001**, 414, 599.
11. Shirakawa, H.; Louis, E.; MacDiarmid,; Chiang, C.; Heeger, A. *Journal Chemical Society Chemical Communications* **1977**, 578.
12. Chiang, C.; Fincher, C.; Park, Y.; Heeger, A.; Shirakawa, E. *Physical Reviews Letters* **1977**, 39, 1098.
13. Heeger, A. J. *Angewandte Chemie* **2001**, 113, 2660.
14. Shriver, D.; Atkins, P.; Langford, C. *Anorganische Chemie*; Wiley-VCH: 1997.
15. Laschat, S. *Chemie in unserer Zeit* **1997**, 2, 87.
16. Dimitrakopoulos, C.; Mascaro, D. *IBM Journal of Research and Development* **2001**, 45, 11.
17. Schmechel, R. *Physical Review B* **2002**, 66, 2355206.
18. Miller, A.; Abraham, E. *Physical Review* **1960**, 120, 745.
19. Bassler, H. *Physics Status Solidi B* **1993**, 175, 15.
20. Horowitz, G. *Advanced Materials* **1998**, 10, 365.
21. Calvert, P. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3299.
22. Sze, S. M. *Physics of semiconductor devices*; Wiley: 1981.

23. Schmechel, R. "Organische Halbleiter", Vorlesung, 2003.
24. Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 359.
25. Ling, M. M.; Bao, Z. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4824.
26. Fichou, D. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Wiley-VCH: 1999.
27. Espinet, P.; Echavarren, A. *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 4808.
28. Katz, H.; Dodabalapur, A.; Elder, L. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 2238.
29. Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Applied Physical Letters* **1996**, *69*, 3066.
30. Yuan, J.; Zhang, J.; Wang, J.; Yan, X.; Yana, D.; Xu, W. *Applied Physical Letters* **2003**, *82*, 3967.
31. Dimitrakopoulos, C.; Purushothaman, S.; Kymissis, J.; Callegari, A.; Shaw, J. *Science* **1999**, *283*, 822.
32. Lin, Y.-Y.; Gundlach, D.; Nelson, S.; Jackson, T. *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS* **1997**, *18*, 606.
33. Hopf, H. *Classics in Hydrocarbon Chemistry*; Wiley-VCH: 2000.
34. Goodings, E.; Mitchard, D.; Owen, G. *Journal Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1972**, *11*, 1310.
35. Anthony, J. E.; Eaton, D.; Parkin, S. *Organic Letters* **2002**, *4*, 15.
36. Hart, H.; Luo, J. *Journal Of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 4833.
37. Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C.; Breen, T. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8812.
38. Herwig, P.; Muellen, K. *Advanced Materials* **1999**, *11*,.
39. McCullough, R. D. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 93.
40. Rehahn, M.; Schlüter, A.; Wegner, G.; Feast, G. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1989**, *30*, 1060.
41. Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegner, G. *Makromolekulare Chemie* **1990**, *191*, 191.
42. Schlüter, A.-D.; Wegner, G. *Acta Polymerica* **1993**, *44*, 59.
43. Sirringhaus, H.; Brown, P.; Friend, R.; Nielsen, M.; Bechgard, B.; Langeveld-Voss, M.; Spiering, A.; Janssen, R.; Meijer, E.; Herwig, P.; de Leeuw, D. *Nature* **1999**, *401*, 685.
44. Bao, Z.; Lovinger, A. J. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2607.

45. Odian, G. *Principles of Polymerization*; Wiley-Interscience: 3 ed.; 1991.
46. Kelley, T. W.; Frisbie, C. D. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4538.
47. Dimitrakopoulos, C.; Brown, A.; Pomp, A. *Journal of Applied Physics* **1996**, *80*, 2501.
48. Veres, J.; Ogier, S.; Lloyd, G.; de Leeuw, Dago, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4543.
49. Ulman, A. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1533.
50. Wang, Y.; Liebermann, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 1159.
51. zu Heringdorf, F.; Reuter, M.; Tromp, R. *Nature* **2001**, *412*, 517.
52. Kelley, T.; Muyres, D.; Baude, P.; Smith, T.; Jones, T. *Material Research Society Symposium Proceedings* **2003**, *771*, L6.5.1.
53. Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92*, 5259.
54. Bao, Z.; Feng, Y.; Dodabalapur, A.; Raju, V.; Lovinger, A. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1299.
55. Garner, F.; Hajlaoui, R.; Yasser, A.; Srivastava, P. *Science* **1994**, *265*, 1684.
56. Yang, H.; Shin, T.; Yang, .; Bao, Z. Ryu, C.; Siegel, R.; Cho, K. *Polymer Preprints* **2004**, *45*, 212.
57. Chang, J.; Sun, B.; Breiby, D.; Nielson, M.; Solling, T.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4772.
58. Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J.; Scherf, U.; Neher, D. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 757.
59. Kline, R.; McGehee, M.; Kadnikova, E.; Liu, J.; Frechet, J. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1519.
60. Kline, R.; McGehee, M.; Kadnikova, E.; Liu, J.; Frechet, J. *Macromolecules* **2004**, *38*, 3312.
61. Gundlach, D.; Lin, Y.; Jackson, T.; Nelson, S.; Schlom, D. *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS* **1997**, *18*, 3.
62. Sigrist, T.; Kloc, C.; Schön, J.; Batlogg, B.; Haddon, R.; Berg, S.; Thomas, G. *Ange wandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1732.
63. Gundlach, D.; Nichols, J.; Zhou, L.; Jackson, T. *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 2925.
64. Moon, H.; Zeis, R.; Borkent, E.; Besnard, C.; Lovinger, A.; Siegrist, T. Kloc, C.; Bao, Z. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15322.

- 
65. Lloyd, J.; Ongley, P. *Tetrahedron* **1965**, *21*, 245.
  66. Walker, K.; Markoski, L.; Moore, J. *Synthesis* **1992**, 1992.
  67. Deeter, G. A.; Venkataraman, D.; Kampf, J.; Moore, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2647.
  68. Mehta, G.; Kotha, S. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 626.
  69. Walker, D.; Hiebert, J. *Chemical Reviews* **1966**, 153.
  70. Yamamoto, T. *Progress in Polymer Science* **1992**, *17*, 1153.
  71. Semmelhack, M.; Helquist, P.; Jones, L. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 5908.
  72. Semmelhack, M.; Helquist, P.; Jones, L.; Keller, L.; Mendelson, L.; Ryono, L.; Smith, J.; Stauffer, R. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 6460.
  73. Yamamoto, T.; Wakabayashi, S.; Osakada, K. *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *428*, 223.
  74. Abila, M.; Yamamoto, T. *Bulletin Chemical Society Japan* **1999**, *72*, 125.
  75. Marsitzky, D.; Murray, J.; Scott, J.; Carter, K. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 4285.
  76. Takahashi, T.; Kitamura, M.; Shen, B.; Nakajima, K. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12876.
  77. Traser, S.; Wittmeyer, P.; Rehahn, M. *e-polymers* **2002**, *32*,.
  78. Negishi, E. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; John Wiley and Sons Inc.: 2002.
  79. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 2457.
  80. Christmann, U.; Vilar, R. *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 370.
  81. von Kieseritzky, F.; Hellberg, J.; Wang, X.; Inganäs, *Synthesis* **2002**, *9*, 1195.
  82. Mitchell, T. *Synthesis* **1992**, 803.
  83. Facchetti, A.; Mushrush, M.; Yoon, M.H. Hutchinson, G.; Ratner, M.; Marks, T. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13859.
  84. Wei, Y.; Yang, Y.; Yeh, J. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2659.
  85. Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*; Teubner: 1990.
  86. Asawapirom, U. *Flüssigkristalline Polymere und Copolymere auf Thiophenbasis*, Thesis, Bergische Universität Wuppertal, 2003.

87. Asawapirom, U.; Güntner, R.; Forster, M.; Farrell, T.; Scherf, U. *Synthesis* **2002**, 9, 1136.
88. Paul, K.; Wong, W.; Ready, S.; Street, R. *Applied Physical Letters* **2003**, 83,.
89. Belfield, K. D.; Chinna, Chandrasekhar, C.; Najjar, O. *Macromolecules* **1998**, 31, 2918.
90. Rehahn, M. *Synthesis of Polymers*; Wiley-VCH: 1 ed.; 1999.
91. Stegemeyer, H. *Topics in Physical Chemistry: Liquid Crystals*; volume 3 Steinkopff Darmstadt: 1994.
92. Daniel L. Comins, Libby, A. H.; Al-awar, R. S.; Foti, C. J. *Journal of Organic Chemistry* **1999**, 64, 2184.
93. McKinley, J.; Aponick, A.; Raber, J.; Fritz, C.; Montgomery, D.; Wigal, C. *Journal of Organic Chemistry* **1997**, 62, 4874.
94. Bo, Z.; Schlüter, D. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67, 5327.
95. Bo, Z.; Qiu, J.; Li, J.; Schlüter, D. *Organic Letters* **2004**, 6, 667.
96. Kozlovsky, M. V.; Bustamante, E.; Haase, W. *Liquid Crystals* **1996**, 20, 35.
97. Rössle, M. *Synthese von flüssigkristallinen Polysiloxanen und Charakterisierung der smektischen Phasen*, Thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2004.
98. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag Stuttgart: 5 ed.; 1995.
99. Payne, M. M.; Delcamp, J.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Organic Letters* **2004**, 6, 1609.
100. Reichwagen, J.; Hopf, H.; Guerzo, A.; Belin, C.; Bouas-Laurent, H.; Desvergne, J. *Organic Letters* **2004**, 7, 971.
101. Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Feast, W. *Synthesis* **1988**, 5, 386.
102. Blatter, K.; Schlüter, A.-D. *Chemische Berichte* **1989**, 122, 1351.
103. Hennion, G.; Anderson, J. G. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68, 424.
104. Meier, H.; Rose, B. *Liebigs Annalen* **1997**, 663.
105. McMurry, J. E. *Accounts of Chemical Research* **1974**, 7, 281.
106. Hart, H.; Bashir-Hashemi, A.; Luo, J.; Meador, M. *Tetrahedron* **1986**, 42, 1641.
107. Wong, H. N.; Hou, K. L. *Synthesis* **1985**, 1111.
108. Jung, K.-Y.; Koreeda, M. *Journal of Organic Chemistry* **1989**, 45, 5667.
109. C.S.LeHouillier,; Gribble, G. *Journal of Organic Chemistry* **1983**, 48, 2364.

- 
110. Beyer Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*; S. Hirzel Verlag Stuttgart: 23 ed.; 1988.
  111. Coppo, P.; Yeates, S. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 3001.
  112. Maliakal, A.; Raghavachari, K.; Katz, H.; Chandross, E.; Siegrist, T. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*.
  113. Heil, H. *Injektion, Transport und Elektrolumineszenz in organischen Halbleiterbauelementen*, Thesis, TU Darmstadt, 2004.
  114. Bubert, H.; Jenett, H. *Surface and Thin Film Analysis*; Wiley-VCH: 2002.
  115. Gassenbauer, Y. "Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie", Skript, 2004.
  116. Friedrich, R.; Janietz, S.; Wedel, A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 739.
  117. Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*; Oxford University Press: 1982.
  118. Schlettwein, D.; Hesse, K.; Gruhn, N.; Lee, P.; Nebesny, K.; Armstrong, N. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4791.
  119. Weast, R. *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: 61 ed.; 1980.
  120. Onclin, S.; Ravoo, B.; Reinhoudt, D. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6282.
  121. F. Garnier und Yassar, A.; Hajlaoui, G.; Horowitz, F.; Dellofre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8716.
  122. Münch, M. *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*, Thesis, Universität Stuttgart, 2001.
  123. Merlo, J. A.; Newman, C.; Gerlach, C.; Kelley, T.; Muyres, D.; Fritz, S.; Toney, M.; Frisbie, C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3997.

# II Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Räumlicher Verlauf der Wellenfunktionen
$\Delta E$	Energiedifferenz
$e_B^f$	Bindungsenergie
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\Theta$	Einfallswinkel
$v_{th}$	Driftgeschwindigkeit
$\text{\AA}$	Angstroem
Ad	1-Adamantylsubstituent
AlQ <sub>3</sub>	Tris(8-hydroxychinolino)aluminium(III)
BCB	Benzocyclobuten
BDHT	9-Brom-6,11-dihydrotetracen
Bn	Benzylsubstituent
bpy	2,2-Bipyridyl
Br-BCB	4-Brom-benzocyclobuten
BuLi	Buthyllithium
<i>t</i> -BuO <sup>-</sup>	tert-Butanolat
C	Kapazität
C <sub>i</sub>	Flächenkapazität
CuPc	Kupferphthalocyanin
D	Drain
dba	Dibenzylidenaceton
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon
DOS	energetische Zustandsdichte, <i>engl. density of states</i>
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethyl-sulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
E <sub>F</sub>	Fermienergie
eV	Elektronenvolt
E <sub>vac</sub>	Vakuumenergie

FVP	Flashvakuumpyrolyse
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, <i>engl. highest occupied molecular orbital</i>
I <sub>SD</sub>	Source Drain Strom
k <sub>B</sub>	Boltzmann Konstante
L	Kanallänge
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, <i>engl. lowest unoccupied molecular orbital</i>
m <sup>*</sup>	effektive Masse
m <sub>e</sub>	Elektronenmasse
Me	Methylsubstituent
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor , <i>engl. metal oxid semiconductor field effect transistor</i>
Ni(COD)	Bis-(1,5-cyclooctadien)nickel(o)
n	Ordnung der Interferenz
OFET	Organischer Feldeffekttransistor, <i>engl. organic field effect transistor</i>
OHL	Organischer Halbleiter
OLED	Organische Leuchtdiode, <i>engl. Organic-Light-Emitting-Diode</i>
OMS	Octadecyldimethylchlorosilan
OTS	Octadecyltrichlorosilan
Ph	Phenylsubstituent
PVD	Thermische Vakuumverdampfung, <i>engl. physical vapor deposition</i>
PMS	Phenyldimethylchlorosilan
ppm	parts per million
PPMS	Phenylpropyldimethylchlorosilan
Q	Ladung
R	Abstand
ra-P <sub>3</sub> HT	regioirreguläres Poly(3-Hexylthiophen)
RFID	Elektronischer Barcode, <i>engl. radio frequency identification</i>
rr-P <sub>3</sub> HT	regioreguläres Poly(3-Hexylthiophen)
RT	Raumtemperatur
S	Source
SEC	Größen Ausschluss Chromatographie
T	Temperatur



TFT	Dünnschichttransistor, <i>engl. thin film transistor</i>
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N,N-Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Tolylsubstituent
TPT	1,4-Bis(8-tetracen-2-yl)-benzol
T <sub>sub</sub>	Sublimationstemperatur
TTT	2,5-Bis(8-tetracen-2-yl)-thiophen
U <sub>G</sub>	Gate Spannung
U <sub>SD</sub>	Source-Drain Spannung
U <sub>th</sub>	Schwellspannung
UPS	Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie <i>engl. ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>
W	Kanalbreite
XPS	Röntgen Photoelektronen Spektroskopie, <i>engl. x-ray photoelectron spectroscopy</i>

Michael Roth  
Am Drieschgarten 6  
65388 Schlangenbad

Schlangenbad,

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Michael Roth  
Am Drieschgarten 6  
65388 Schlangenbad

Schlangenbad,

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

## Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. REHAHN für die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und den Freiraum, den er mir gewährt hat, um eigene Ideen umzusetzen. Außerdem möchte ich mich bei ihm herzlich für die vielen motivierenden Gespräche, die gründliche Durchsicht des Manuskriptes und Gelegenheiten zur Erweiterung meines wissenschaftlichen Horizonts bedanken.

Bei Marcus Ahles möchte ich mich für die sehr große Hilfe bei der Herstellung der vielen Transistoren, der vielen Nachhilfestunden in Sachen Physik und einer sehr schönen Zeit, insbesondere auf der MRS-Tagung, bedanken.

Christian Quick, Thomas Pullmann und Tandogan Yergüeler danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor.

Christoph Brinkmann, Karsten Rode, Dr. Birgit Staben, Christel Hock und Yvonne Gassenbauer danke ich für die GPC-, Maldi-TOF-MS-, DSC-, UPS- und FT-IR-Messungen; bei Christoph Brinkmann darüberhinaus noch für die zuverlässige und überaus fundierte Diskussion über und Versorgung mit »Schmierstoff«.

Herrn Dr. habil. Roland Schmechel, Herrn Dr. Roland Klein danke ich für die zahlreichen fachlichen und persönlichen Gespräche. Diese haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Der gesamten NMR- und MS-Abteilung des Clemens-Schöpf-Institutes für Organische Chemie der TU-Darmstadt danke ich für die zuverlässige und schnelle Bearbeitung der Messaufträge.

Den Radfahrern Johannes »Marathon« Gerber und Sven »Zeitfahrmaschine« Scheunemann danke ich für die vielen Kilometer bei Wind und Wetter und die dazugehörigen heiteren Gesprächsthemen auf dem Heimweg nach Mainz.

Der organischen Halbleiter-Gruppe, namentlich Jens Wiesecke, Jens Langecker, Michael »IUPAC« Preuss und Thorsten Schwalm danke ich für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen, nicht immer fachlichen Diskussionen.

Bei Cornelia Gräfin, Max Metz und Marion Trautmann möchte ich mich speziell für ihre geduldige Unterstützung im Kampf gegen die Bürokratie und die vielen hilfreichen Kleinigkeiten bedanken.

An dieser Stelle bedanke ich mich auch bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Abteilungen Analytik und Chemie des DKI sowie des Arbeitskreises »von Seggern«, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere möchte ich das stets ausgezeichnete Arbeitsklima und die Bereitschaft vieler zu unzähligen, hilfreichen Diskussionen anerkennen.